

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号  
特表2001-523733  
(P2001-523733A)

(43) 公表日 平成13年11月27日 (2001. 11. 27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 J 3/12		C 0 8 J 3/12	A 3 B 0 2 9
A 6 1 F 13/53		B 0 1 J 20/26	H 4 C 0 0 3
13/49		C 0 8 L 101/00	4 C 0 8 1
A 6 1 L 15/60		A 4 1 B 13/02	D 4 F 0 7 0
15/16		A 6 1 F 13/18	3 0 7 A 4 G 0 6 6

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 127 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-520826(P2000-520826)  
 (86) (22) 出願日 平成10年11月11日(1998. 11. 11)  
 (85) 翻訳文提出日 平成12年5月19日(2000. 5. 19)  
 (86) 国際出願番号 P C T / U S 9 8 / 2 4 0 0 6  
 (87) 国際公開番号 W O 9 9 / 2 5 3 9 3  
 (87) 国際公開日 平成11年5月27日(1999. 5. 27)  
 (31) 優先権主張番号 0 8 / 9 7 4 , 1 2 5  
 (32) 優先日 平成9年11月19日(1997. 11. 19)  
 (33) 優先権主張国 米国 (U S)  
 (31) 優先権主張番号 0 9 / 1 2 0 , 6 7 4  
 (32) 優先日 平成10年7月22日(1998. 7. 22)  
 (33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 アンコル インターナショナル コーポレ  
イション  
アメリカ合衆国 60004 イリノイ アー  
リントン ハイッ ウェスト シュア ド  
ライブ 1500 ワン ノース アーリント  
ン  
 (72) 発明者 ベイホファー, トーマス ダブリュ.  
アメリカ合衆国 60005 イリノイ アー  
リントン ハイッ サウス ベルモント  
412  
 (74) 代理人 弁理士 角田 嘉宏 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多成分超吸収性ゲル粒子

(57) 【要約】

多成分超吸収性ゲル粒子が開示されている。 この多成分粒子は、少なくとも一つの酸性吸水性樹脂と少なくとも一つの塩基性吸水性樹脂を含む。各粒子は、塩基性樹脂の少なくとも一つの微小領域と接触または密接に近接した、酸性樹脂の少なくとも一つの微小領域を有している。 多成分超吸収性ゲル粒子と第二の吸水性樹脂の粒子との混合物も開示されている。 この多成分超吸収性ゲル粒子の粒子を利用した、改良されたおしめ用の芯材も開示されている。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 少なくとも一つの酸性吸水性樹脂の連続相内に分散した少なくとも一つの塩基性吸水性樹脂の少なくとも一つの微小領域を含む、多成分超吸収性粒子。

【請求項2】 前記塩基性樹脂が強塩基性樹脂を含み、かつ前記酸性樹脂が強酸性樹脂、弱酸性樹脂またはこれらの混合物を含む、請求項1に記載の粒子。

【請求項3】 前記塩基性樹脂が弱塩基性樹脂を含み、かつ前記酸性樹脂が強酸性樹脂、弱酸性樹脂またはこれらの混合物を含む、請求項1に記載の粒子。

【請求項4】 前記粒子が、酸性樹脂と塩基性樹脂を、約90:10～約10:90の重量比率で含む、請求項1に記載の粒子。

【請求項5】 前記粒子が、酸性樹脂と塩基性樹脂を、合計で、約50～100重量%含む、請求項1に記載の粒子。

【請求項6】 前記粒子の直径が、約10～約10,000ミクロンである請求項1に記載の粒子。

【請求項7】 前記塩基性樹脂が、約65℃～約150℃の温度で、約20分間～約16時間かけてアニールされる請求項1に記載の粒子。

【請求項8】 前記塩基性樹脂が、約1重量%までの表面架橋処理剤の粒子で表面処理される請求項1に記載の粒子。

【請求項9】 前記表面架橋処理剤が、以下のグループ、すなわち；

(a) ジハリドまたはジスルホン酸エステル、すなわち、 $Y-(CH_2)_p-Y$ の化学式、式中、 $p$ は2～12の整数、そして、 $Y$ は、互いに独立した、ハロゲン、トシレート、メシレート、アルキルスルホン酸エステル、またはアリルスルホン酸エステルである、化学式を有するジハリドまたはジスルホン酸エステル；

(b) 多官能性アジリジン；

(c) 多官能性アルデヒド、およびアセタールおよびその重亜硫酸塩；

(d) ハロヒドリン；

(e) 多官能性エポキシ化合物；

(f) 炭素数が2～12個の多官能性カルボン酸、およびそれらから誘導したメチルおよびエチルエステル、酸塩化物および無水物；

- (g) 有機チタン酸塩；
- (h) メラミン樹脂；
- (i) ヒドロキシメチル尿素；
- (j) 多官能性イソシアネート；および
- (k) これらの混合物、

からなるグループから選択される請求項8に記載の粒子。

【請求項10】 前記粒子が、約10,000ppmまでの表面架橋剤で表面処理される請求項1に記載の粒子。

【請求項11】 前記表面架橋剤が、多水酸基化合物、金属塩、4級アンモニウム化合物、多官能性エポキシ化合物、アルキレン炭酸塩、ポリアジリジン、ハロエポキシ、ポリアミン、ポリイソシアネート、およびこれらの混合物からなるグループから選択される請求項9に記載の粒子。

【請求項12】 前記粒子が、約65℃～約150℃の温度で、約20分間～約16時間かけてアニールされる請求項1に記載の粒子。

【請求項13】 前記塩基性樹脂が、遊離塩基の状態で約75%～100%の塩基性要素を有する請求項1に記載の粒子。

【請求項14】 前記塩基性樹脂が、軽度に架橋されている請求項1に記載の粒子。

【請求項15】 前記塩基性樹脂を含むモノマーユニットの少なくとも6%が、塩基性モノマーユニットである請求項1に記載の粒子。

【請求項16】 前記塩基性樹脂が、ポリ（ビニルアミン）、ポリ（ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリルアミド）、N-（ジアルキルアミノ（メタ）アクリルアミド）のエステル類似体から調製したポリマー、ポリエチレンイミン、ポリ（ビニルグアニジン）、ポリ（アリルグアニジン）、ポリ（アリルアミン）、ポリ（水酸化ジメチルジアルキルアンモニウム）、グアニジン修飾したポリスチレン、4級化ポリスチレン、4級化ポリ（メタ）アクリルアミドまたはそのエステル類似体、ポリ（ビニルアルコール-コ-ビニルアミン）、およびこれらの混合物からなるグループから選択される請求項1に記載の粒子。

【請求項17】 前記酸性樹脂が、カルボン酸、スルホン酸、硫酸、ホスホ

ン酸またはリン酸基の複数、またはこれらの混合物を含む請求項1に記載の粒子

。

【請求項18】 前記酸性樹脂が、遊離酸の状態で約75%~100%の酸性要素を有する請求項1に記載の粒子。

【請求項19】 前記酸性樹脂を含むモノマーユニットの少なくとも10%が、酸性モノマーユニットである請求項1に記載の粒子。

【請求項20】 前記酸性樹脂が、軽度に架橋されている請求項1に記載の粒子。

【請求項21】 前記酸性樹脂が、ポリアクリル酸、加水分解した澱粉-アクリロニトリルグラフトコポリマー、澱粉-アクリル酸グラフトコポリマー、鹼化したビニルアセテート-アクリルエステルコポリマー、加水分解したアクリロニトリルポリマー、加水分解したアクリルアミドコポリマー、エチレン-無水マレイン酸コポリマー、イソブチレン-無水マレイン酸コポリマー、ポリ（ビニルスルホン酸）、ポリ（ビニルホスホン酸）、ポリ（ビニルリン酸）、ポリ（ビニル硫酸）、スルホン化したポリスチレン、ポリ（アスパラギン酸）、ポリ（乳酸）およびこれらの混合物からなるグループから選択される請求項1に記載の粒子

。

【請求項22】 前記塩基性樹脂が、ポリ（ビニルアミン）、ポリ（ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリルアミド）、ポリ（ビニルグアニジン）、ポリエチレンイミンまたはこれらの混合物を含み、かつ前記酸性樹脂がポリ（アクリル酸）を含む請求項1に記載の粒子。

【請求項23】 前記ポリ（ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリルアミド）が、ポリ（ジアルキルアミノアルキルアクリルアミド）、ポリ（ジアルキルアミノアルキルメタクリルアミド）、またはこれらの混合物を含む請求項22に記載の粒子。

【請求項24】 前記ポリ（アクリル酸）が、強酸要素をさらに含む請求項22に記載の粒子。

【請求項25】 前記粒子が、少なくとも一つの塩基性吸水性樹脂の微小領域を複数含む請求項1に記載の粒子。



【請求項26】 請求項1に記載の多成分超吸収性粒子を含む製品。

【請求項27】 複数の請求項1に記載の粒子を媒体と接触せしめることを含む水性媒体を吸収する方法。

【請求項28】 前記水性媒体が、電解質を含む請求項27に記載の方法。

【請求項29】 前記電解質を含む水性媒体が、尿、生理食塩水、月経分泌物および血液からなるグループから選択される請求項27に記載の方法。

【請求項30】 少なくとも一つの塩基性吸水性樹脂の連続相内に分散した少なくとも一つの酸性吸水性樹脂の少なくとも一つの微小領域を含む、多成分吸収性粒子。

【請求項31】 前記粒子が、少なくとも一つの酸性吸水性樹脂の微小領域を複数含む請求項30に記載の粒子。

【請求項32】 請求項30に記載の粒子を媒体と接触せしめることを含む水性媒体を吸収する方法。

【請求項33】 マトリックス樹脂の連続相内に分散した少なくとも一つの塩基性吸水性樹脂の少なくとも一つの微小領域と少なくとも一つの酸性吸水性樹脂の少なくとも一つの微小領域を含む、多成分超吸収性粒子。

【請求項34】 前記粒子が、少なくとも一つの塩基性吸水性樹脂の複数の微小領域と少なくとも一つの酸性吸水性樹脂の複数の微小領域を含む請求項33に記載の粒子。

【請求項35】 前記粒子が、25重量%～50重量%のマトリックス樹脂を含む請求項33に記載の粒子。

【請求項36】 前記マトリックス樹脂が、親水性樹脂を含む請求項33に記載の粒子。

【請求項37】 請求項33に記載の粒子を媒体と接触せしめることを含む水性媒体を吸収する方法。

【請求項38】 少なくとも一つの酸性吸水性樹脂の少なくとも一つの微小領域と接触した少なくとも一つの塩基性吸水性樹脂の少なくとも一つの微小領域を含む、多成分超吸収性粒子。

【請求項39】 前記粒子が、少なくとも一つの酸性吸水性樹脂の複数の微

小領域と密接に接触した少なくとも一つの塩基性吸水性樹脂の複数の微小領域を含む請求項38に記載の粒子。

【請求項40】 前記粒子が、0重量%～50重量%の量のマトリックス樹脂の少なくとも一つの微小領域をさらに含む請求項38に記載の粒子。

【請求項41】 前記粒子が、必須的に、酸性樹脂と塩基性樹脂の微小領域からなる請求項38に記載の粒子。

【請求項42】 請求項38に記載の粒子を媒体と接触せしめることを含む水性媒体を吸収する方法。

【請求項43】 第二の吸水性樹脂の少なくとも一つの微小領域に接触した第一の吸水性樹脂の少なくとも一つの微小領域を含む、多成分超吸収性粒子。

【請求項44】 前記粒子が、第二の吸水性樹脂の連続相内に分散した第一の吸水性樹脂の複数の微小領域を含む請求項43に記載の粒子。

【請求項45】 前記粒子が、ビーズ、顆粒、塊、相互浸透性ポリマー網、繊維、集塊粒子、薄片、粉、泡またはシートの形態である請求項43に記載の粒子。

【請求項46】 前記粒子が、0.7psiの負荷条件下で、1時間後に、粒子1g当たり少なくとも約10gの0.9%食塩水を吸収し、かつ3時間後に、粒子1g当たり少なくとも約10gの0.9%食塩水を吸収することができる請求項43に記載の粒子。

【請求項47】 前記粒子の食塩水流量伝導値が、少なくとも $150 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ 秒/g}$ である請求項43に記載の粒子。

【請求項48】 前記粒子の初期性能が、負荷受容量として、 $50 \text{ g/g/hr}^{1/2}$ 以上である請求項43に記載の粒子。

【請求項49】 前記粒子の自由膨潤率が、 $0.35 \text{ g/g/秒}$ 以上である請求項43に記載の粒子。

【請求項50】 前記第一樹脂が塩基性吸水性樹脂を含み、かつ前記第二樹脂が酸性吸水性樹脂を含む請求項43に記載の粒子。

【請求項51】 前記第一樹脂が酸性吸水性樹脂を含み、かつ前記第二樹脂が塩基性吸水性樹脂を含む請求項43に記載の粒子。

【請求項52】 前記第一樹脂が酸性吸水性樹脂、塩基性吸水性樹脂またはこれらの混合物を含み、かつ前記第二樹脂がマトリックス樹脂を含む請求項43に記載の粒子。

【請求項53】 前記第一樹脂が酸性吸水性樹脂を含み、かつ前記第二樹脂が塩基性吸水性樹脂とマトリックス樹脂の混合物を含む請求項43に記載の粒子。

【請求項54】 塩基性吸水性樹脂の少なくとも一つの微小領域に密接に近接した酸性吸水性樹脂の少なくとも一つの微小領域を含む、多成分超吸収性粒子。

【請求項55】 超吸収性物質、すなわち、

(a) 各多成分超吸収性粒子が、少なくとも一つの第二の吸水性樹脂の少なくとも一つの微小領域に接触または密接に近接した第一の吸水性樹脂の少なくとも一つの微小領域を含む多成分超吸収性粒子、および

(b) 酸性吸水性樹脂、塩基性吸水性樹脂およびこれらの混合物からなるグループから選択された第二の吸水性樹脂の粒子、を含む超吸収性物質。

【請求項56】 前記多成分超吸収性粒子の量が、前記物質の約10重量%～約90重量%である請求項55に記載の超吸収性物質。

【請求項57】 前記多成分超吸収性粒子の0～25%が中和され、かつ前記第二の吸水性樹脂の0～100%が中和されている請求項55に記載の超吸収性物質。

【請求項58】 前記超吸収性物質が、ビーズ、顆粒、塊、相互浸透性ポリマー網、繊維、集塊粒子、薄片、粉、泡またはシートの形態である請求項55に記載の超吸収性物質。

【請求項59】 前記第一樹脂が塩基性吸水性樹脂を含み、かつ前記第二樹脂が酸性吸水性樹脂を含む請求項55に記載の超吸収性物質。

【請求項60】 前記第一樹脂が酸性吸水性樹脂を含み、かつ前記第二樹脂が塩基性吸水性樹脂とマトリックス樹脂の混合物を含む請求項55に記載の超吸収性物質。

【請求項61】 前記第二吸水性樹脂の中和度が、0～70である請求項55に記載の超吸収性物質。

【請求項62】 前記第二吸水性樹脂が、酸性吸水性樹脂を含む請求項55に記載の超吸収性物質。

【請求項63】 前記酸性吸水性樹脂が、ポリアクリル酸、加水分解した澱粉-アクリロニトリルグラフトコポリマー、澱粉-アクリル酸グラフトコポリマー、鹼化したビニルアセテート-アクリルエステルコポリマー、加水分解したアクリロニトリルポリマー、加水分解したアクリルアミドコポリマー、エチレン-無水マレイン酸コポリマー、イソブチレン-無水マレイン酸コポリマー、ポリ（ビニルスルホン酸）、ポリ（ビニルホスホン酸）、ポリ（ビニルリン酸）、ポリ（ビニル硫酸）、スルホン化したポリスチレン、ポリ（アスパラギン酸）、ポリ（乳酸）およびこれらの混合物からなるグループから選択される請求項62に記載の超吸収性物質。

【請求項64】 前記第二吸水性樹脂が、塩基性吸水性樹脂を含む請求項55に記載の超吸収性物質。

【請求項65】 前記塩基性吸水性樹脂が、ポリ（ビニルアミン）、ポリ（ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリルアミド）、N-（ジアルキルアミノ（メタ）アクリルアミド）のエステル類似体から調製したポリマー、ポリエチレンイミン、ポリ（ビニルグアニジン）、ポリ（アリルグアニジン）、ポリ（アリルアミン）、ポリ（水酸化ジメチルジアルキルアンモニウム）、グアニジン修飾したポリスチレン、4級化ポリスチレン、4級化ポリ（メタ）アクリルアミドまたはそのエステル類似体、ポリ（ビニルアルコール-コビニルアミン）、およびこれらの混合物からなるグループから選択される請求項64に記載の超吸収性物質。

【請求項66】 前記超吸収性物質が、0.7psiの負荷条件下で、1時間後に、粒子1g当たり少なくとも約20gの0.9%食塩水を吸収し、かつ3時間後に、粒子1g当たり少なくとも約30gの0.9%食塩水を吸収することができる請求項55に記載の超吸収性物質。

【請求項67】 前記超吸収性物質の食塩水流量伝導値が、 $15 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ 秒} / \text{g}$ 以上である請求項55に記載の超吸収性物質。

【請求項68】 前記超吸収性物質の初期性能が、負荷受容量として、40g/

$\text{g/hr}^{1/2}$  以上である請求項55に記載の超吸収性物質。

【請求項69】 前記超吸収性物質の自由膨潤率が、 $0.30\text{g/g}$ /秒以上である請求項55に記載の超吸収性物質。

【請求項70】 請求項55に記載の超吸収性物質を媒体と接触せしめることを含む水性媒体を吸収する方法。

【請求項71】 前記水性媒体が、電解質を含む請求項70に記載の方法。

【請求項72】 前記電解質を含む水性媒体が、尿、生理食塩水、月経分泌物および血液からなるグループから選択される請求項71に記載の方法。

【請求項73】 請求項55に記載の超吸収性物質を含む製品。

【請求項74】 芯材を具備したおしめであって、前記芯材が少なくとも15重量%の多成分超吸収性粒子を含み、多成分超吸収性粒子の各々が、第二の吸水性樹脂の少なくとも一つの微小領域に接触または密接に近接した第一の吸水性樹脂の少なくとも一つの微小領域を含む、芯材を具備したおしめ。

【請求項75】 前記芯材による100mlの0.9%食塩水の取得速度が、 $0.7\text{psi}$ の負荷条件下で、 $2\text{ml}/\text{秒}$ 以上である請求項74に記載のおしめ。

【請求項76】 前記芯材による次の50mlの0.9%食塩水の取得速度が、 $2\text{ml}/\text{秒}$ 以上である請求項75に記載のおしめ。

【請求項77】 前記芯材によるさらに次の50mlの0.9%食塩水の取得速度が、 $2\text{ml}/\text{秒}$ 以上である請求項76に記載のおしめ。

【請求項78】 前記芯材が、少なくとも50重量%の多成分超吸収性粒子を含む請求項74に記載のおしめ。

【請求項79】 前記芯材が、少なくとも75重量%の多成分超吸収性粒子を含む請求項74に記載のおしめ。

【請求項80】 前記芯材が、100重量%の多成分超吸収性粒子を含む請求項74に記載のおしめ。

【請求項81】 前記おしめが、前記芯材の第一表面に接触する正面シートと、前記芯材の第二表面に接触する裏面シートとをさらに具備し、前記芯材の第二表面が前記芯材の第一表面と対向している請求項74に記載のおしめ。

【請求項82】 前記おしめが、前記芯材と前記正面シートとの間に取得層

をさらに具備している請求項81に記載のおしめ。

【請求項83】 前記おしめが、取得層を具備していない請求項82に記載のおしめ。

【請求項84】 芯材を具備したおしめであって、前記芯材が、少なくとも15重量%の請求項55に記載の超吸収性物質を含むおしめ。

【請求項85】 前記芯材による100mlの0.9%食塩水の取得速度が、0.7psiの負荷条件下で、2ml/秒以上であり、かつ、後続の第一、第二および第三の50mlの0.9%食塩水の取得速度が、2ml/秒以上である請求項84に記載のおしめ。

【請求項86】 前記芯材が、少なくとも50重量%の超吸収性物質を含む請求項85に記載のおしめ。

【請求項87】 前記芯材が、100重量%の超吸収性物質を含む請求項85に記載のおしめ。

【請求項88】 前記おしめが、前記芯材の第一表面に接触する正面シートと、前記芯材の第二表面に接触する裏面シートとをさらに具備し、前記芯材の第二表面が前記芯材の第一表面と対向している請求項85に記載のおしめ。

【請求項89】 前記おしめが、前記芯材と前記正面シートとの間に取得層をさらに具備している請求項88に記載のおしめ。

【請求項90】 前記おしめが、取得層を具備していない請求項88に記載のおしめ。

【請求項91】 芯材、芯材用の正面シートおよび芯材用の裏面シートを含むおしめであって、前記芯材が、100mlの0.9%食塩水を吸収するための第一の取得速度、それに、次の50mlの0.9%食塩水を吸収するための第二の取得速度を有し、前記第二の取得速度が、前記第一の取得速度と同等または前記第一の取得速度よりも大きい速度である、芯材、芯材用の正面シートおよび芯材用の裏面シートを含むおしめ。

【請求項92】 前記おしめが、第二の50mlの0.9%食塩水を吸収するための第三の取得速度を有しており、前記第三の取得速度が、前記第二の取得速度と同等または前記第二の取得速度よりも大きい速度である、請求項91に記載のおしめ。

【請求項93】 前記おしめが、第三の50mlの0.9%食塩水を吸収するための第四の取得速度を有しており、前記第四の取得速度が、前記第一の取得速度と同等または前記第一の取得速度よりも大きい速度である、請求項91に記載のおしめ。

【請求項94】 前記おしめが、取得層を具備していない請求項91に記載のおしめ。

【請求項95】 おしめ用芯材で液体を吸収する際の取得速度を早め、かつ取得時間を短縮するための方法であって、おしめ用芯材の超吸収性ポリマーの少なくとも15重量%を多成分超吸収性粒子と置き換える工程を含み、多成分超吸収性粒子の各々が、第二の吸水性樹脂の少なくとも一つの微小領域に接触または密接に近接した第一の吸水性樹脂の少なくとも一つの微小領域を含む、おしめ用芯材で液体を吸収する際の取得速度を早め、かつ取得時間を短縮するための方法。

【請求項96】 芯材、芯材用の正面シートおよび芯材用の裏面シートを含むおしめであって、前記芯材が、100mlの0.9%食塩水を吸収するための第一の取得速度、それに、次の50mlの0.9%食塩水を吸収するための第二の取得速度を有し、前記第二の取得速度が、前記第一の取得速度より1%～20%だけ遅い速度である、芯材、芯材用の正面シートおよび芯材用の裏面シートを含むおしめ。

【請求項97】 前記第二の取得速度が、前記第一の取得速度より1%～10%だけ遅い速度である請求項96に記載のおしめ。

**【発明の詳細な説明】****関連出願の相互参照**

本願発明は、1997年11月19日に出願された、係属中の、米国特許出願 No. 08/974, 125の一部継続出願である、1998年7月22日に提出された、係属中の、米国特許出願 No. 09/120, 674の一部継続出願である。

**【0001】****発明の分野**

本願発明は、少なくとも一つの酸性の吸水性樹脂と少なくとも一つの塩基性の吸水性樹脂を含んだ多成分超吸収性ゲル粒子に関する。各超吸収性ゲル粒子は、塩基性樹脂の少なくとも一つの微小領域と接触または密接に近接した、酸性樹脂の少なくとも一つの微小領域を有している。また、本願発明は、(a) 多成分超吸収性粒子と、(b) 酸性吸水性樹脂、塩基性吸水性樹脂、またはこれらの混合物の粒子を含んだ混合物に関する。

**【0002】****発明の背景**

吸水性樹脂は、衛生用品、保健衛生用品、布巾、水分保持剤、脱水剤、汚泥凝固剤、使い捨てのタオルおよびバスマット、使い捨てのドアマット、増粘剤、使い捨てのペット用トイレマット、縮合防止剤、および様々な薬品用の放出調整剤などで広範に利用されている。吸水性樹脂は、様々な化学形態で入手でき、例えば、澱粉アクリロニトリルグラフトポリマーの加水分解物、カルボキシメチルセルロース、架橋したポリアクリレート、スルホン化ポリスチレン、加水分解したポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、およびポリアクリロニトリルのような、置換および非置換の天然および合成ポリマーとして入手できる。

**【0003】**

このような吸水性樹脂は、「超吸収性ポリマー」またはSAPsと命名されており、通常、軽度に架橋した親水性ポリマーである。SAPsについては、Goldmanらの米国特許第5, 669, 894号および第5, 559, 335号で総論的に述べられており、これら特許の開示は参考までに本願明細書に取り込んだ。SAPsの化学的同一性は多



様であるが、すべてのSAPsは、適度な圧力が負荷されても、自重と同重量の水性流体を何度も吸収および保持できる。例えば、SAPsは、自重の100倍またはそれ以上の量の蒸留水を吸収できる。所定の圧力を受けた条件下での水性流体の吸収性能は、SAPをおむつのような衛生用品に利用する際に求められる重要な性能である。

#### 【0004】

本明細書で以後使用する「SAP粒子」の語は、乾燥状態にある超吸収性ポリマー粒子、すなわち、無水から粒子重量に満たない量の水を含んだ粒子を指す。

「SAPゲル」や「SAPヒドロゲル」の語は、水和状態にある超吸収性ポリマー、すなわち、少なくとも自重の水を吸収した粒子、通常は、自重の数倍の量の水を吸収した粒子を指す。

#### 【0005】

SAPsの劇的な膨潤性および吸収性は、(a) ポリマー鎖に沿った電荷間での静電的反発、および(b) 対イオンの浸透圧に由来する。しかしながら、これら吸収性が、生理食塩水、尿および血液のような電解質を含んだ溶液では、極端に落ちることも知られている。このようなポリマーの機能性は、生理学的流体の存在下では一段と低下する。

#### 【0006】

電解質を含む液体の吸収性の低下は、通常の市販のSAP、すなわち、ポリアクリル酸ナトリウムを含んだ脱イオン水および0.9重量%の塩化ナトリウム(NaCl)溶液の吸収性能によって明らかになっている。ポリアクリル酸ナトリウムは、0psiで1gのSAP当たり146.2gの脱イオン水を吸収でき、0.28psiで1gのポリマー当たり103.8gの脱イオン水を吸収でき、そして、0.7psiで1gのポリマー当たり34.3gの脱イオン水を吸収できる。これに対して、同じポリアクリル酸ナトリウムは、0psi、0.28psiおよび0.7psiで、それぞれ、43.5g、29.7gおよび24.8gの0.9重量%の塩化ナトリウム(NaCl)溶液しか吸収できない。それ故、尿や月経分泌物のような体液に対するSAPsの吸収性は、これら体液が電解質を含むがために、脱イオン水に対する吸収性からして、非常に小さなものでしかない。

このような吸収性の急激な低下は、「塩害」と称している。

【0007】

この塩害効果について、以下に説明する。SAPsの吸水性と水保持性能は、ポリマー構造内にあるイオン化可能な官能基の存在に由来する。このようなイオン化可能な官能基とは、通常、カルボキシル基であり、これは乾燥状態ではその大部分が塩となり、そして、水と接触次第に解離および溶解する。解離状態にあっては、ポリマー鎖は、同じ電荷を持った複数の官能基を有しており、そして、互いに反発する。この電氣的反発は、ポリマー構造の膨張を招き、これは、水分子のさらなる吸収を許容する。しかしながら、ポリマーの膨張は、ポリマー構造内にあるポリマーの可溶化を防ぐに十分な数の架橋によって制限を受ける。

【0008】

相当濃度の電解質が存在することで、イオン化可能な官能基の解離が影響を受け、そして、「塩害」効果を招くに至るものと理論付けされている。それ故、ナトリウムイオンや塩素イオンのような溶解したイオンは、SAPゲルに関して二つの効果を奏するのである。これらイオンは、ポリマー電荷を選り分け、そして、ゲルの内外に存在する対イオンの存在に起因する浸透性の不均衡を解消する。

それ故、解離したイオンは、イオン性ゲルを効率的に非イオン性ゲルに転換せしめ、そして膨張性を喪失せしめる。

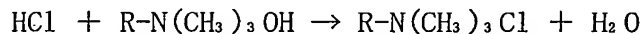
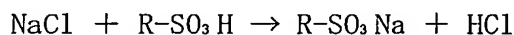
【0009】

尿のような電解質を含んだ液体を吸収するために最もよく利用されているSAPは、中和したポリアクリル酸、すなわち、少なくとも50%乃至100%の中和したカルボキシル基を含んだポリアクリル酸である。しかしながら、中和したポリアクリル酸は、塩害による影響を受けやすい。従って、塩害による影響を受けにくいSAPを得るために、中和したポリアクリル酸とは違ったSAPを開発するか、または、少なくともその一部が塩害効果に耐え得るようにすべく、中和したポリアクリル酸を修飾または処理しなければならない。

【0010】

電解質を含んだ液体からのイオンの除去は、イオン交換樹脂を用いてよく実施されている。このプロセスでは、電解質を含む溶液を、二つの異なるタイプのイオン交換樹脂、すなわち、陰イオン交換樹脂および陽イオン交換樹脂に接触せしめて脱イオン化を図る。最も一般的な脱イオン方法は、酸性樹脂（すなわち、陽イオン交換）と塩基性樹脂（すなわち、陰イオン交換）を利用する。脱イオン化のためのこの二段階反応を、水の脱塩に関して、以下に例示した。

#### 【0011】



まず、酸性樹脂(R-SO<sub>3</sub>H)がナトリウムイオンを取り除き、そして、塩基性樹脂(R-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>OH)が塩素イオンを除去する。従って、このイオン交換反応によれば、水が生成され、塩化ナトリウムが樹脂上に吸着される。イオン交換に用いたこれら樹脂は、著量の水は吸着しない。

#### 【0012】

強酸の樹脂と強塩基の樹脂を選択した場合に、最も効果的なイオン交換が図れる。しかしながら、弱酸の樹脂と弱塩基の樹脂を用いた場合でも、生理食塩水の脱イオン化のために用いることができる。酸性および塩基性交換樹脂の様々な組み合わせにおけるイオン交換効率を、以下にとりまとめた。

#### 【0013】

強酸—強塩基（最も効率的）

弱酸—強塩基

強酸—弱塩基

弱酸—弱塩基（最も非効率）

弱酸／弱塩基樹脂の組み合わせによる脱イオン化を図る上で、「混合床」の配置が必要となる。強酸／強塩基樹脂の組み合わせでは、水の脱イオン化を図る上での混合床の配置は不要である。電解質を含んだ溶液を、強酸樹脂および強塩基樹脂に連続的に通すことによっても、脱イオン化が図れる。

#### 【0014】

従来技術での「混合床」の配置とは、Battaerdの米国特許第3,716,481号に開

示されているように、イオン交換カラム内に置かれた酸性イオン交換樹脂と塩基性イオン交換樹脂との物理的混合物である。第二のイオン交換樹脂に埋設したイオン交換樹脂を具備したイオン交換樹脂に関する他の特許として、Hatchの米国特許第3,957,698号、Wadaらの米国特許第4,139,499号、Eppingerらの米国特許第4,229,545号、およびPilkingtonの米国特許第4,378,439号がある。また、複合イオン交換樹脂が、Hatchの米国特許第3,041,092号および第3,332,890号、それに、Weissの米国特許第3,645,922号に開示されている。

#### 【0015】

上記特許は、水性流体からイオンを除去して精製水を得るために用いることができる、非膨張性の樹脂に関する。水を精製するために用いられるイオン交換樹脂は、相当量の水を吸収してはならない。これはすなわち、水の吸収による樹脂の膨張によって、夾雑物が付着したイオン交換カラムが破裂しかねないことによる。

#### 【0016】

イオン交換樹脂またはイオン交換繊維もまた、Bergらの米国特許第4,685,909号に記載の通り、肌に接触する液体のpHを調整するために、身体用吸収性ケア製品（例えば、おしめ）に利用されている。この出願ではおしめかぶれを緩和するためにイオン交換樹脂を用いているが、イオン交換樹脂は有効な吸水性を備えておらず、それ故、おしめの吸収性と保水性能を改善するには至っていない。

#### 【0017】

酸性イオン交換粒子と塩基性イオン交換粒子の双方をマトリックス樹脂に埋設してなる複合粒子を含むイオン交換樹脂、またはマトリックス樹脂を含まず、その粒子内に互いに近接している酸性イオン交換粒子と塩基性イオン交換粒子を含んでなるイオン交換樹脂が、B. A. Bolto et al., J. Polymer Sci.: Symposium No.55, John Wiley and Sons, Inc. (9176), pp.87-94に開示されている。このBolto et al.の文献は、水精製用のイオン交換樹脂の反応速度の改善に関するものであって、実質量の水を吸収する樹脂を利用していない。

#### 【0018】

塩害効果を打ち消し、それによって、月経分泌物や尿のような電解質含有液体

の吸収に関するSAPsの作用を改善するための研究が、他でもなされている。例えば、タナカらの米国特許第5,274,018号は、ポリアクリル酸のような膨潤性親水性ポリマーと、少なくとも界面活性剤の単一層をポリマー上に形成するのに十分な量のイオン化可能な界面活性剤を含んだSAP組成物を開示している。他の態様では、水酸化物（すなわち、OH）の形態で、4級アンモニウム基を含んだゲルのようなカチオン性ゲルが、イオン交換によって溶液から電解質を除去するために、アニオン性ゲル（すなわち、ポリアクリル酸）と混合される。水酸化物形態の4級アンモニウム基は製造が難しくまた製造時間を要するため、かようなカチオン性ゲルの実用にあっては自ずと制約が課されていた。

#### 【0019】

Wongの米国特許第4,818,598号は、吸収性を高めるために、DEAE（ジエチルアミノエチル）セルロースのような繊維状の陰イオン交換物質を、ポリアクリレートのようなヒドロゲルに添加することが開示されている。溶液が吸収構造（例えば、おしめ）内を流れるに従い、イオン交換樹脂は、生理溶液（例えば、尿）を「前処理」する。この前処理によって、生理溶液から塩分の一部が除去される。そして、吸収構造内に残った従来のSAPは、未処理の生理溶液よりもはるかに効率的に処理した生理溶液を吸収する。前出のイオン交換樹脂は、生理溶液を吸収するものではなく、単に「塩害」効果の解消を補助しているに過ぎない。

#### 【0020】

WO 96/17681号は、「塩害」効果を解消するために、ポリアクリル酸のような独立した陰イオン性SAP粒子を、多糖を主成分とする独立した陽イオン性SAP粒子と混合することを開示している。同様に、WO 96/15163号は、少なくとも20%の塩基性を呈する官能基（すなわち、OH）を有する陽イオン性SAPと、少なくとも50%の酸性性を呈する官能基を有する陽イオン交換樹脂、すなわち、非膨潤性のイオン交換樹脂を組み合わせることを開示している。WO 96/15180号は、陰イオン性SAP、例えば、ポリアクリル酸と、陰イオン交換樹脂、すなわち、非膨潤性のイオン交換樹脂を含んだ吸収材を開示している。

#### 【0021】

これら文献は、塩害効果の解消を試みるための組み合わせを開示している。しかしながら、これら文献は単に、2タイプの粒子を混合することを教示するものでしかなく、塩基性樹脂の少なくとも一つの微小領域と接触または密接に近接した、酸性樹脂の少なくとも一つの微小領域を具備した単一の粒子は示唆していない。また、これら文献は、その一成分が多成分SAPの粒子とした樹脂粒子の混合物も教示していない。

#### 【0022】

予想外の吸水性と保水性、特に、電解質を含んだ液体に関してかような性能を発現する新たなSAP粒子を提供し、それにより、塩害効果が解消されることが望まれる。加えて、液体を迅速に吸収し、SAP粒子内への良好な流体浸透性と流体伝導性が実証され、さらに、それ単独または他の吸収性樹脂と組み合わせて用いた場合に、応力や圧力を負荷した条件下で、SAP粒子から形成したヒドロゲルの変形または流出を抑えるに足りる高いゲル強度を有する、新たなSAP粒子が望まれている。

#### 【0023】

##### 発明の要旨

本願発明は、ポリアクリル酸のような、少なくとも一つの酸性吸水樹脂と、ポリ（ビニルアミン）、ポリエチレンイミン、または、以後、ポリ（ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリルアミド）と集合名詞的に称する、ポリ（ジアルキルアミノアルキルアクリルアミド）またはポリ（ジアルキルアミノアルキルメタクリルアミド）のような、少なくとも一つの塩基性吸水樹脂を含む多成分SAPsに関する。

#### 【0024】

具体的には、本願発明は、少なくとも一つの塩基性吸水性樹脂の少なくとも一つの微小領域と接触または密接に近接した、少なくとも一つの酸性吸水性樹脂の少なくとも一つの新たな微小領域を具備した多成分SAP粒子に関する。この多成分SAP粒子は、酸性吸水性樹脂の複数の微小領域および／または粒子内に分散した塩基性吸水性樹脂を含むことができる。酸性樹脂は、強酸性樹脂または弱酸性樹脂とすることができる。同様に、塩基性樹脂も、強塩基性樹脂または弱

塩基性樹脂とすることができる。好ましいSAPは、少なくとも一つの弱酸性樹脂の一つ以上の微小領域と、少なくとも一つの弱塩基性樹脂の一つ以上の微小領域を含んでいる。かような好ましい多成分SAP粒子において実証された特性は、予期できなかった。これはすなわち、イオン交換において、弱酸と弱塩基の組み合わせは、強酸性または弱酸性イオン交換樹脂と強塩基性または弱塩基性イオン交換樹脂とのいずれの組み合わせからして、イオン交換性が非効率であったことによる。

#### 【0025】

従って、本願発明の一態様によれば、吸収速度が速く、良好な透水性とゲル強度を有し、塩害効果を回避でき、さらに、生理溶液、血液、尿、それに月経分泌物などの電解質含有液体の吸収および保持性能の改善が実証されたSAP粒子が提供される。このSAP粒子は、酸性樹脂と塩基性樹脂の新たな微小領域を含み、そして、水和する間も、これら粒子間の合着が進まないで、液体の透水性は維持される。

#### 【0026】

本願発明の他の態様によれば、ポリアクリル酸ナトリウムのような従来のSAPと比較して、改善された吸収性と保持性能を具備したSAPが提供される。本願発明の多成分SAP粒子は、新しい粒子を得るために、塩基性吸水性樹脂の微小領域と接触または密接に近接するように酸性吸水性樹脂の微小領域が位置する方法である限りは、いかなる方法によっても生成される。ある実施態様では、酸性樹脂での複数の新しい微小領域およびその粒子内に分散した塩基性樹脂を含んだ多成分SAP粒子を得るために、酸性吸水性ヒドロゲルと塩基性吸水性ヒドロゲルとを共押し出しすることによって、SAP粒子が生成される。このようなSAP粒子では、吸収性と保持性能の改善が実証されており、また、酸性樹脂粒子と塩基性樹脂粒子の単純混合物を含むSAP組成物と比較して、粒子への浸透性および粒子間の浸透性の改善についても実証されている。

#### 【0027】

他の実施態様によれば、本願発明の多成分SAP粒子は、塩基性樹脂と酸性樹脂のヒドロゲルとを混合し、次いで、酸性樹脂の連続相内に分散した塩基性樹脂の

微小領域を有する多成分SAP粒子を形成するために、得られた混合物を押し出すことによって調製することができる。あるいは、固体酸性樹脂粒子を塩基性樹脂ヒドロゲルと混合し、次いで、塩基性樹脂の連続相内に分散した酸性樹脂の微小領域を有する多成分SAP粒子を形成するために、得られた混合物を押し出すこともできる。

#### 【0028】

加えて、マトリックス樹脂の連続相内に分散した酸性樹脂と塩基性樹脂の微小領域を含んだ多成分SAP粒子は、マトリックスヒドロゲルのヒドロゲルに、酸性樹脂の乾燥粒子と塩基性樹脂の乾燥粒子を添加し、次いで、押し出すことによって調製することができる。塊状粒子、浸透性網状ポリマー形状、薄層形状、それに同心球状のような、他の形状の本願発明の多成分SAP粒子であっても、液体吸収性と保持性能の改善が実証されている。

#### 【0029】

さらに本願発明の他の重要な態様によれば、酸性樹脂と塩基性樹脂は、好適な多官能性ビニルポリマーのなどで、軽度架橋される。好ましい実施態様によれば、酸性樹脂、塩基性樹脂、および／または多成分SAP粒子全体が、特に、重量が負荷された条件下にて、さらに吸収性と保水性を改善するために、表面処理またはアニールされる。

#### 【0030】

本願発明のさらに重要な特徴は、弱塩基性吸水性樹脂の少なくとも一つの微小領域と接触している弱酸性吸水性樹脂の少なくとも一つの新たな微小領域を具備したSAP粒子を提供することにある。

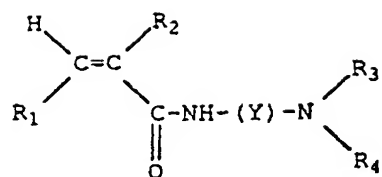
#### 【0031】

弱酸性樹脂の例として、0～25%の中和カルボン酸基（すなわち、 $DN=0 \sim DN=25$ ）を有するポリアクリル酸がある。弱塩基性吸水性樹脂の例として、ポリ（ビニルアミン）、ポリエチレンイミン、およびポリ（ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリルアミド）、すなわち、以下の一般構造式(I)

#### 【0032】

#### 【化1】





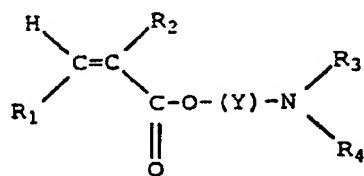
(I)

【0033】

または、以下の一般構造式(II)

【0034】

【化2】



(II)

【0035】

を有する構造式(I)のエステル類似体のいずれかのモノマーから調製されたポリ（ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリルアミド）があり、式中、 $\text{R}_1$ と $\text{R}_2$ は、互いに独立した、水素およびメチルからなるグループから選択されるものであり、 $\text{Y}$ は、炭素数が1～8個の二価の直鎖または分岐有機ラジカルであり、そして、 $\text{R}_3$ と $\text{R}_4$ は、互いに独立した、炭素数が1～4個のアルキルラジカルである。

強酸性吸水性樹脂の例として、ポリ（ビニルグアニジン）およびポリ（アリルグアニジン）がある。

【0036】

本願発明のさらに他の態様によれば、(a) 多成分SAP粒子と、(b) 酸性吸水性樹脂、塩基性吸水性樹脂、およびこれらの混合物からなるグループから選択された第二の吸水性樹脂の粒子の組み合わせ、を含んだ改善されたSAP物質が提供される。この組み合わせは、約10～約90重量%の多成分SAP粒子と、約10～約90重量%の第二の吸水性樹脂を含む。

#### 【0037】

本願発明のさらに他の態様によれば、本願発明の多成分SAP粒子またはSAP物質を芯材として利用したおしめが提供される。

#### 【0038】

本願発明の上記した態様および利点ならびにそれ以外の態様および利点については、本願発明の好適な実施態様に関する以下の記載から明らかになるであろう。

#### 【0039】

##### 好適な実施態様の詳細な説明

本願発明は、塩基性吸水性樹脂の少なくとも一つの微小領域と密接に近接し、好ましくは接触した酸性吸水性樹脂の少なくとも一つの微小領域を具備した多成分SAP粒子に関する。各粒子は、酸性樹脂の一つ以上の微小領域と、塩基性樹脂の一つ以上の微小領域とを含んでいる。これら微小領域は、各粒子を、不均質的または均質的に攪乱することができる。

#### 【0040】

本願発明の各多成分SAP粒子は、少なくとも一つの酸性吸水性樹脂と、少なくとも一つの塩基性吸水性樹脂とを含んでいる。ある実施態様によれば、SAP粒子は酸性樹脂と塩基性樹脂とを必須的に具備しており、また酸性樹脂および／または塩基性樹脂の微小領域を含む。他の実施態様によれば、酸性樹脂および塩基性樹脂の微小領域は、吸収性マトリックス樹脂内に分散される。

#### 【0041】

本願発明の多成分SAP粒子は、特定の構造や形状に限定されない。しかしながら、実質的に各SAP粒子は、酸性吸水性樹脂の少なくとも一つの微小領域と、塩基性吸水性樹脂の少なくとも一つの微小領域とを、互いに密接に近接するよう

に含んでいる。酸性樹脂微小領域と塩基性樹脂微小領域とが粒子内で密接に近接する限りにおいては、改善された吸水性および保水性、それに、SAP粒子への改善された液体透過性ならびにSAP粒子間の改善された液体透過性が認められる。

好ましい実施態様によれば、酸性樹脂および塩基性樹脂の微小領域は互いに接触している。

#### 【0042】

ある実施態様によれば、本願発明の理想的な多成分SAP粒子は、第一の液体、すなわち、分散相の小滴が、第二の液体、すなわち、連続相に分散してなる液体エマルジョンと類似している。第一の液体と第二の液体は互いに混合できず、それ故、第一の液体は、第二の液体内に均質に分散される。つまり、第一の液体のベースを水または油とした場合、第二の液体のベースは、逆に、それぞれ油または水を主成分とすることになる。

#### 【0043】

従って、ある実施態様によれば、本願発明の多成分SAP粒子は、塩基性樹脂の連続相に分散した酸性樹脂の一つ以上の微小領域、または連続する酸性樹脂に分散した一つ以上の微小領域とすることもできる。かような理想的な多成分SAP粒子を、第二樹脂12の連続相に分散した樹脂の独立した微小領域14を有するSAP粒子10として、図1に示した。微小領域14が、酸性樹脂を含んでおれば、連続相12は塩基性樹脂を含む。逆に、微小領域14が、塩基性樹脂を含んでおれば、連続相12は酸性樹脂を含む。

#### 【0044】

他の実施態様によれば、SAP粒子は、連続相を作らずに、酸性樹脂の微小領域と塩基性樹脂の微小領域とが各粒子内に分散される。この実施態様を、酸性樹脂22の複数の微小領域と塩基性樹脂24の複数の微小領域とをその内部に分散せしめた、理想的な多成分SAP粒子20として、図2に示した。

#### 【0045】

さらに他の実施態様によれば、酸性および塩基性樹脂の微小領域が、マトリックス樹脂を含む連続相内に分散される。この実施態様も図1に示した。すな

わち、多成分SAP粒子10は、マトリックス樹脂の連続相12に分散した、酸性樹脂または塩基性樹脂のいずれかの一つ以上の微小領域14を含む。

#### 【0046】

各粒子内の微小領域は一定形状または不定形状とすることができ、また、これら微小領域は各粒子内を均質または不均質に分散することができることを理解されたい。SAP粒子の他の実施態様として、塩基性吸水性樹脂の殻34によって囲まれた酸性吸水性樹脂の核32を具備した理想的な多成分粒子30を、図3Aに示した。

逆に、核32が塩基性樹脂を含む場合には、殻34は酸性樹脂を含む。

#### 【0047】

図3Bには、酸性樹脂の殻と塩基性樹脂の殻を交互に重ねた同心殻と核とを具備した同様の実施態様が記載されている。ある実施態様によれば、核42と殻46は酸性吸水性樹脂を含み、そして、殻44は塩基性吸水性樹脂を含む。他の実施態様として、核42と塩基性樹脂を含む殻46と酸性樹脂を含む殻44、またはマトリックス樹脂を含む核42と酸性樹脂と塩基性樹脂とを交互に重ねた殻44および46、の態様がある。他の配置態様、すなわち、核の周囲に重ねる殻の数を増やすなどのことは、当業者からすれば自明のことである。

#### 【0048】

図4Aおよび4Bには、多成分SAP粒子（すなわち、50または60）を得るために、酸性吸水性樹脂（すなわち、52または62）の一微小領域と塩基性吸水性樹脂（すなわち、54または64）の一微小領域とが接触してなるSAP粒子の態様が示されている。これら実施態様によれば、粒子内に微小領域が不均質に分散する。図4に示した実施態様は、図4Cおよび4Dに示したようなSAP粒子、すなわち、酸性吸水性樹脂（例えば、72または82）と塩基性吸水性樹脂（例えば、74または84）の層を交互に重ねてなる多成分SAP粒子70および80のような、酸性樹脂と塩基性樹脂の各々の微小領域を一つ以上を具備したSAP粒子にまで及ぶ。

#### 【0049】

その他の実施態様によれば、多成分SAP粒子は、図5に示したような、相互浸透網(IPN)を含む。IPNは、網状の二つのポリマーを含んだ物質である。IPN

にあつては、二つのポリマーは、互いの存在下で合成および／または架橋され、また、重合は連続的または同時に実施することができる。連続的なIPNの調製は、最初の架橋ポリマーの合成から始まる。そして、第二のポリマー、架橋剤および開始剤を含むモノマーで、第一のポリマーを膨潤せしめ、次に、in situで重合および架橋する。例えば、架橋したポリ（アクリル酸）網を、ポリ（ビニルアミン）と架橋剤を含んだ溶液で浸出させることができる。

#### 【0050】

IPNsを併用する場合、それらIPNsは、双方のポリマー用の各モノマーと各架橋剤を含んだ溶液を用いて調製され、次いで、段階的重合または連鎖重合のような非干渉的な方法によって同時に重合が進行する。IPNsを合成するための第三の方法は、線状ポリマーによる二つの格子を利用するものであつて、この格子を混合および凝固し、そして、二つの成分を同時に架橋する。当業者であれば、特定のトポロジーをもたらすIPNを調製するための他の方法を想到するであろう。

#### 【0051】

たいていのIPNsでは、第一ポリマーの独立した領域と第二ポリマーの独立した領域をそれぞれ形成するために、ポリマー相は分離する。他のIPNsでは、第一および第二のポリマーは、互いに「可溶可能」な状態にある。いずれの形態のIPNも微小領域を有しており、それらは、本願発明の多成分SAP粒子である。

#### 【0052】

図5Aおよび5Bには、IPN系を例示した。図5Aには、第一および第二ポリマーを連続的に合成して得たIPNを例示している。図5Bには、第一および第二ポリマーを同時に合成して得たIPNを例示している。図5Aおよび5Bにおいて、実線は第一のポリマー（例えば、酸性ポリマー）を、そして、細破線は第二のポリマー（例えば、塩基性ポリマー）を示している。太点は、架橋部位を示している。

#### 【0053】

他の実施態様によれば、多成分SAP粒子は、酸性吸水性樹脂の微粒子と塩基性吸水性樹脂の微粒子から調製された塊状粒子とする。通常、樹脂の微粒子は、約0.01～約180 $\mu$ のように、約200ミクロン( $\mu$ )以下の直径を有している。塊状

多成分SAP粒子の構造は、図2に記載したような粒子の構造と似ている。塊状多成分SAP粒子に関して、単一の粒子としての特性を維持する上で、すなわち、粒子が崩壊してその構成要素である酸性樹脂および塩基性樹脂の微粒子にまで分解しないようにするためにも、粒子が（乾燥状態での）十分な乾燥凝集性と（ヒドロゲル状態での）湿潤凝集性を兼ね備えていることが肝要である。

#### 【0054】

特に、塊状粒子は、破碎に耐えるに十分な乾燥凝集性を具備する。通常、塊状粒子は弾性を持っているので、碎けにくい。また、塊状粒子は、「湿潤凝集性」と呼ばれる特性を発現するためにも、十分な湿潤強度も具備している。湿潤凝集性とは、塊状多成分SAP粒子が水和した際に単一の粒子としての性質を維持していること、すなわち、塊状多成分SAP粒子が水和した際に解離性を喪失する、との塊状多成分SAP粒子の性能として定義される。湿潤凝集性は、50個の塊状SAP粒子を時計皿にとり、そして、塊状SAP粒子の20倍重量の1%（重量%）塩化ナトリウム溶液（つまり、1%食塩水）で粒子を水和することによって決定される。これら粒子は、食塩水を吸収して膨潤せしめた後は、互いが接触しないように十分に離間せしめる。1時間をかけて、このSAP粒子に食塩水を吸収せしめ、そして、顕微鏡下でSAP粒子の数を再計測する。約53個以上の水和した粒子が計測されなければ、この多成分SAP粒子は、湿潤凝集性試験に合格したことになる。

#### 【0055】

従って、本願発明の多成分SAP粒子は、酸性樹脂と塩基性樹脂を、約90:10～約10:90の重量比率、好ましくは、約20:80～約80:20の重量比率で含む。本願発明の利点を最大限引き出すために、本願発明の多成分SAP粒子での酸性樹脂と塩基性樹脂の重量比率は、約30:70～約70:30とする。酸性樹脂と塩基性樹脂は、SAP粒子内に均質または不均質に分散される。

#### 【0056】

多成分SAP粒子は、合計で、少なくとも約50重量%、好ましくは、少なくとも約70重量%の酸性樹脂と塩基性樹脂を含む。本願発明の利点を最大限引き出すために、多成分SAP粒子は、合計で、約80～100重量%の酸性樹脂と塩基性樹脂を

含む。 本願発明での多成分SAP粒子での酸性樹脂と塩基性樹脂以外の成分は、通常、マトリックス樹脂または他の任意成分である。

#### 【0057】

本願発明の多成分SAP粒子は、顆粒状、繊維状、ビーズ状、粉状、塊状または泡状のような定形または不定形、あるいは多成分SAPシートのような他の所望の形状など、いかなる形状にもできる。 押し出し工程を用いて多成分SAPが調製される実施態様では、SAPの形状は、押し出しダイの形状によって決定される。多成分SAP粒子の形状は、粉碎のような他の物理的操作や、凝集のような粒子の調製方法によっても決定することができる。

#### 【0058】

好ましい一実施態様によれば、本願発明の多成分SAP粒子は、約10～約10,000ミクロン( $m\mu$ )、好ましくは、約100～約1,000 $m\mu$ の粒径を有する顆粒またはビーズの形状とする。 本願発明の利点を最大限引き出すために、多成分SAP粒子の粒径は、約150～約800 $m\mu$ とする。

#### 【0059】

微小領域とは、多成分SAP粒子内に存在する酸性樹脂と塩基性樹脂の体積として定義される。 各多成分SAP粒子が、酸性樹脂の少なくとも一つの微小領域と塩基性樹脂の少なくとも一つの微小領域とを含んでいるため、微小領域の体積は、多成分SAP粒子の体積よりも小さい。 従って、微小領域は、多成分SAP粒子の体積の多くとも約90%とすることができる。

#### 【0060】

通常、微小領域は、約750 $m\mu$ 以下、好ましくは、約100 $m\mu$ 以下の直径を有している。 本願発明の利点を最大限引き出すために、微小領域の直径は、約20 $m\mu$ 以下とする。 また、多成分SAP粒子は、例えば、1 $m\mu$ 以下、好ましくは、0.1 $m\mu$ ～約0.01 $m\mu$ といった1ミクロン以下の直径を有する微小領域も含んでいる。

#### 【0061】

他の好適な実施態様によれば、多成分SAP粒子は、繊維形状、すなわち、細長い、棒状のSAP粒子とする。 この繊維は、例えば、短径（つまり、直径）と長径（つまり、長さ）をもった円筒状とすることができる。 この繊維は、織り込

みことが可能な長フィラメントとすることもできる。このようなフィラメント様繊維は、フィラメント当たり、約80デシテックス以下、好ましくは、約70デシテックス以下の重さであり、例えば、フィラメント当たり、約2～約60デシテックスとする。テックスとは、繊維1km当たりのグラム数である。1テックスは、10デシテックスに相当する。参考までに、ポリ（アクリル酸）は約4デシテックスであり、また、ポリ（ビニルアミン）は約80デシテックスである。

#### 【0062】

円筒状の多成分SAP粒子の短径（つまり、繊維の直径）は、約1mm以下、通常は約500 $\mu$ m以下、好ましくは、約250 $\mu$ m以下で、約50 $\mu$ mまでである。円筒状のSAP繊維は、例えば、繊維状合成ポリマー、薄層または塊状製品において、例えば、約1mmといった比較的短い長径をもたすこともできるが、一般に、この繊維は、約3～約100mmの長さを有している。このフィラメント様繊維での長径と短径の比率は、少なくとも500：1、好ましくは、少なくとも1000：1、例えば、10,000：1までとそれ以上である。

#### 【0063】

各多成分SAP粒子は、酸性吸水性樹脂の一つ以上の微小領域と塩基性吸水性樹脂の一つ以上の微小領域とを、互いに接触または密接に近接した状態で含んでいる。後述するように、本願発明の多成分SAP粒子の微小領域構造は、独立した酸性SAP樹脂粒子と独立した塩基性SAP樹脂粒子の単純混合物を含むSAPと比較して、（液体吸収量および保持量の双方と吸収速度において）改善された液体吸収性をもたらす。本願発明の他の重要な特徴によれば、本願発明の多成分SAP粒子では、各粒子への改善された液体透過性ならびに各粒子間での改善された液体透過性も実証されている。従って、本願発明のSAP粒子は、例えば、尿を吸収するためにおしめに用いた場合など、液体が「噴き出る」状態においても、液体を迅速に吸収する性能にも改善が認められている。

#### 【0064】

良好な浸透性、吸水性と保水性、特に、電解質を含んだ液体に関して実証された本願発明の多成分SAP粒子によるこれら特徴点は、SAPの実用化において重要な要素である。これら改善された特徴点の一部は、液体が個々の酸性粒子および



塩基性粒子と接触する（実質的に連続する二段階の脱イオンを招く）のとは対照的に、単一の粒子に液体が接触する（液体の脱イオン化が実質的に同時に進行することによって、液体からの電解質除去が促進されるとの事実に起因するものである）。

#### 【0065】

酸性樹脂粒子と塩基性樹脂粒子の混合物を用いる場合、通常、粒子の粒径は小さい。酸性樹脂による陽イオンの除去と塩基性樹脂による陰イオンの除去というように、電解質は段階的に除去されるので、所望の脱塩効果を得る上で小さな粒径が必要とされる。従って、電解質を含んだ液体は脱塩のために二つの粒子に接触しなければならない、また、このプロセスは小さな粒径のSAPs粒子によって進行が促進される。しかしながら、小さな粒子では、SAP粒子への液体の流れとSAP粒子間の液体の流れを低減する効果があり、すなわち、透過性が落ち、液体を吸収するのに長時間を要することになる。

#### 【0066】

加えて、おしめなどでの実用化にあたっては、SAPsはセルロースパルプと併用される。SAPとして酸性樹脂粒子と塩基性樹脂粒子の混合物を用いる場合、セルロースパルプは、酸性樹脂粒子と塩基性樹脂粒子を分離してしまい、脱塩効果に悪影響を及ぼす。本願発明のマルチドメイン型の合成物は、酸性樹脂と塩基性樹脂が単一の粒子内に収まっているため、このような問題点を解消する。従って、セルロースパルプの導入によっても、酸性樹脂と塩基性樹脂の分離を招かず、また、SAPによる脱塩効果にも影響を及ぼさない。

#### 【0067】

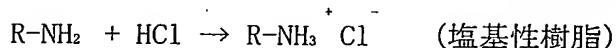
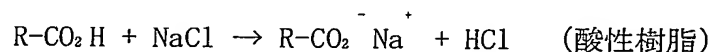
単一の多成分SAP粒子は、電解質含有液体を同時期に脱塩する。脱塩は、粒径とは実質的に無関係である。従って、本願発明の多成分SAP粒子は、大きな粒径のものとすることができる。このような特徴点は、SAP粒子への液体の流れとSAP粒子間の液体の流れを改善せしめ、その結果、電解質含有液体の吸収をさらに迅速ならしめる。

#### 【0068】

以下の概略的な反応系は、水性食塩水を脱イオン、例えば、脱塩する際に起こ

る反応を示しており、これは実質的に単一の多成分SAP粒子内で同時に進行するが、酸性樹脂と塩基性樹脂との単純混合物では段階的に進行する。

# 【0069】



本願発明の多成分SAP粒子は、酸性吸水性樹脂の微小領域が塩基性吸水性樹脂の微小領域に接触する形態を採ることができる。他の実施態様によれば、SAP粒子は、酸性吸水性樹脂の少なくとも一つの微小領域が塩基性吸水性樹脂の連続相に分散した形態を採ることができる。あるいは、多成分SAPは、塩基性吸水性樹脂の少なくとも一つの微小領域が酸性吸水性樹脂の連続相に分散した形態を採ることができる。さらに他の実施態様によれば、一つ以上の酸性樹脂の少なくとも一つの微小領域と一つ以上の塩基性樹脂の少なくとも一つの微小領域が、SAP粒子全体を含み、また、いずれのタイプの樹脂についても分散相や連続相は考慮されない。さらに他の実施態様によれば、酸性樹脂の少なくとも一つの微小領域と塩基性樹脂の少なくとも一つの微小領域が、マトリックス樹脂内に分散される。

# 【0070】

多成分SAP粒子内に存在する酸性吸水性樹脂は、強酸性または弱酸性吸水性樹脂とすることができる。酸性吸水性樹脂は、単一の樹脂でも、樹脂の混合物であってもよい。酸性樹脂は、ホモポリマーでも、コポリマーでもよい。酸性吸水性樹脂が中和された場合に、酸性吸水性樹脂が水中で少なくとも自重の10倍量の水を吸収および膨潤できる限りは、酸性吸水性樹脂の同一性は制限されない。

酸性樹脂は酸性状態、すなわち、酸性団の約75～100%が遊離酸の状態で存在している。後述するように、酸性吸水性樹脂での遊離酸形態は一般に吸水性に乏しいが、本願発明の多成分SAP粒子での酸性樹脂と塩基性樹脂との組み合わせは、格段の吸水性と保水性を呈する。

# 【0071】

通常、酸性吸水性樹脂は、軽度に架橋されたポリアクリル酸のような、軽度に

架橋されたアクリル型樹脂である。通常、軽度に架橋された酸性樹脂は、架橋剤、すなわち、多官能性有機化合物の存在下で、アクリル部分を含む酸性モノマー、例えば、アクリル酸や、酸官能基をもたすことができる要素を含む酸性モノマー、例えば、アクリロニトリルを重合させて調製する。ポリマーが実質的に、すなわち、少なくとも10%、そして好ましくは25%が酸性モノマーユニットである限りは、この酸性樹脂は、当該技術分野で周知の他の共重合可能なユニット、すなわち、モノエチレンにて不飽和な他のコモノマーを含めることができる。

本願発明の利点を最大限引き出すために、酸性樹脂は、少なくとも50%、より好ましくは少なくとも75%～100%までの酸性モノマーユニットを含む。例えば、他の共重合可能なユニットは、ポリマーの親水性を補助することができる。

#### 【0072】

酸性吸水性樹脂において有用なエチレンにて不飽和なカルボン酸とカルボン酸無水物として、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、 $\alpha$ -クロロアクリル酸、 $\alpha$ -シアノアクリル酸、 $\beta$ -メチルアクリル酸（クロトン酸）、 $\alpha$ -フェニルアクリル酸、 $\beta$ -アクリロキシプロピオン酸、ソルビン酸、 $\alpha$ -クロロソルビン酸、アングリカ酸、桂皮酸、 $p$ -クロロ桂皮酸、 $p$ -ステアシルアクリル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、アコン酸、マレイン酸、フマル酸、トリカルボキシエチレン、および無水マレイン酸がある。

#### 【0073】

エチレンにて不飽和なスルホン酸モノマーとして、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、スチレンスルホン酸のような脂肪族または芳香族ビニルスルホン酸、スルホエチルアクリレート、スルホエチルメタクリレート、スルホプロピルアクリレート、スルホプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルスルホン酸および2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸のようなアクリルおよびメタクリルスルホン酸がある。

#### 【0074】

先に説明したように、酸性モノマーの重合、それに、もしあれば、共重合可能なモノマーの重合は、たいいていの場合、多官能性有機化合物の存在下でラジカル

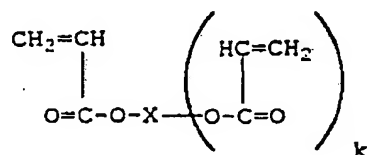
プロセスに従って行われる。酸性樹脂は、ポリマーが水不溶性になるに十分な程度にまで架橋される。架橋によって、酸性樹脂は実質的に水不溶性となり、また、樹脂の吸収性の決定に部分的に関与している。吸収目的での使用のために、酸性樹脂は軽度の架橋、すなわち、約20%以下、好ましくは約10%以下、そして、最も好ましくは約0.01%～約7%の架橋密度になるよう架橋される。

#### 【0075】

架橋剤は、最も好ましくは、モノマーの総重量の約7重量%以下、通常は、約0.1重量%～約5重量%の量を使用される。架橋剤ポリビニルモノマーの例としては、以下の化学式(III)で表されるポリアクリル（またはポリメタクリル）酸エステル；および、以下の化学式(IV)で表されるビスアクリルアミドがあるが、これらに限定されない。

#### 【0076】

#### 【化3】



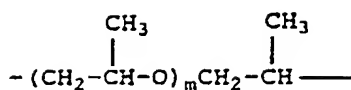
(III)

#### 【0077】

式中、xは、エチレン、プロピレン、トリメチレン、シクロヘキシル、ヘキサメチレン、2-ヒドロキシプロピレン、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、または、

#### 【0078】

#### 【化4】

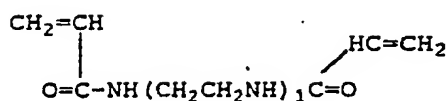


## 【0079】

式中、nとmはそれぞれ5～40の整数であり、またkは1または2であり；

## 【0080】

## 【化5】



## (IV)

## 【0081】

式中、1は2または3である。

## 【0082】

化学式(III)の化合物は、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、1,6-ヘキサンジオール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコールのようなポリオールを、アクリル酸またはメタクリル酸と反応せしめて調製される。化学式(IV)の化合物は、ジエチレントリアミンやトリエチレンテトラアミンのようなポリアルキレンポリアミンを、アクリル酸と反応せしめて調製される。

## 【0083】

具体的な架橋モノマーとしては、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、エトキシル化ビスフェノールAジアク

リレート、エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)-イソシアニュレートトリアクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)-イソシアニュレートトリメタクリレート、ポリカルボン酸のジビニルエステル、ポリカルボン酸のジアリルエステル、トリアリルテレフタレート、ジアリルマレエート、ジアリルフマレート、ヘキサメチレンビスマレイミド、トリビニルトリメリテート、ジビニルアジペート、ジアリルスクシネート、エチレングリコールのジビニルエーテル、シクロペンタジエンジアクリレート、テトラアリルアンモニウムハロゲン化物、またはこれらの混合物などがあるが、これらに限定されない。ポリ(ジアルキルアミノアルキルアクリルアミド)を架橋するために、ジビニルベンゼンやジビニルエーテルのような化合物を使用することもできる。特に好ましい架橋剤は、N,N'-メチレンビスアクリルアミド、N,N'-メチレンビスメタクリルアミド、エチレングリコールジメタクリレートおよびトリメチロールプロパントリアクリレートである。

#### 【0084】

酸性樹脂、すなわち、強酸または弱酸樹脂には、中和状態のSAPとして機能するいかなる樹脂でも利用できる。通常、酸性樹脂は、カルボン酸、スルホン酸、リン酸、ホスホン酸および／または硫酸の要素を複数含む。酸性樹脂の例として、ポリアクリル酸、加水分解した澱粉-アクリロニトリルグラフトコポリマー、澱粉-アクリル酸グラフトコポリマー、鹼化したビニルアセテート-アクリルエステルコポリマー、加水分解したアクリロニトリルコポリマー、加水分解し

たアクリルアミドコポリマー、エチレン-無水マレイン酸コポリマー、イソブチレン-無水マレイン酸コポリマー、ポリ（ビニルスルホン酸）、ポリ（ビニルホスホン酸）、ポリ（ビニルリン酸）、ポリ（ビニル硫酸）、スルホン化したポリスチレン、ポリ（アスパラギン酸）、ポリ（乳酸）およびこれらの混合物などがあるが、これらに限定されない。好ましい酸性樹脂は、ポリアクリル酸である。

#### 【0085】

多成分SAPsには、(a) 単一の酸性樹脂、または(b) 2つ以上の酸性樹脂、つまり混合物を含んだ独立した微小領域を含めることができる。多成分SAPsには、酸性成分として、その一部が第一酸性樹脂または酸性樹脂混合物を含み、かつ残余部分が第二酸性樹脂または酸性樹脂混合物を含んでなる微小領域も採り入れることができる。

#### 【0086】

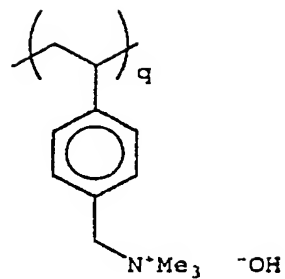
酸性樹脂と同様に、本願発明のSAP粒子での塩基性吸水性樹脂を、強塩基性または弱塩基性吸水性樹脂とすることができる。塩基性吸水性樹脂は、単一の樹脂でも、樹脂の混合物であってもよい。塩基性吸水性樹脂は、ホモポリマーでも、コポリマーでもよい。塩基性樹脂は、塩基性吸水性樹脂が詰めた場合に、塩基性吸水性樹脂が水中で少なくとも自重の10倍量の水を吸収および膨潤できる限りは、塩基性吸水性樹脂の同一性は制限されない。弱塩基性樹脂には、通常、無塩基または中和状態、すなわち、塩基性団、例えば、アミノ基の約75~100%が中性の遊離した状態で存在している。通常、強塩基性樹脂は、水酸化物(OH)または重炭酸塩(HCO<sub>3</sub>)の形態で存在する。

#### 【0087】

通常、塩基性吸水性樹脂は、ポリ（ビニルアミン）やポリ（ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリルアミド）のような、軽度に架橋したアクリル型樹脂とする。塩基性樹脂として、軽度に架橋したポリエチレンイミン、ポリ（アリルアミン）、ポリ（アリルグアニジン）、ポリ（水酸化ジメチルジアリルアンモニウム）のようなポリマー、

#### 【0088】

【化6】

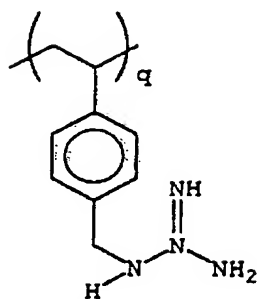


【0089】

のような4級ポリスチレン誘導体、

【0090】

【化7】

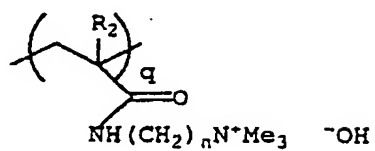


【0091】

のようなグアニジン修飾したポリスチレン、

【0092】

【化8】



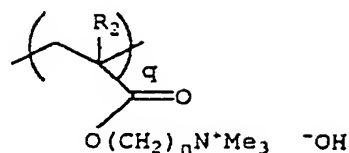
【0093】



または

【0094】

【化9】

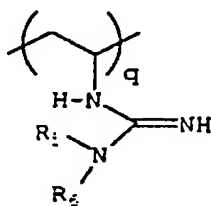


【0095】

式中、Meはメチル、R<sub>2</sub>は水素またはメチル、nは1～8の数、そして、qは10～約100,000の数である、4級ポリ((メタ)アクリルアミド)またはエステル類似体、または、以下の一般構造式(V)、

【0096】

【化10】



(V)

【0097】

式中、qは10～約100,000の数、R<sub>5</sub>とR<sub>6</sub>は、互いに独立した、水素、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>シクロアルキル、ベンジル、フェニル、アルキル置換フェニル、ナフチル、および同様の脂肪族および芳香族基からなるグループから選択されるものである構造式(V)を有する強塩基性吸水性樹脂、ポリ(ビニルグアニジン)、すなわち、ポリ(VG)などが利用できる。軽度に架橋した塩基性吸水性樹脂には、他の共重合可能なユニットを含めることができ、また、酸性吸水性樹脂に関し

て先に説明したような多官能性有機化合物を用いて架橋される。

#### 【0098】

本願発明のSAP粒子で用いた塩基性吸水性樹脂は、通常、アミノ基またはグアニジノ基を含む。従って、水溶性塩基性樹脂は、水性またはアルコール性媒体に未架橋の塩基性樹脂を懸濁または溶解し、次いで、塩基性樹脂のアミノ基との反応によって塩基性樹脂を架橋することができる二官能性または多官能性化合物を添加することによっても架橋できる。かような架橋剤として、例えば、多官能性アルデヒド（例えば、グルタルアルデヒド）、多官能性アクリレート（例えば、ブタンジオールアクリレート、TMPTA）、ハロヒドリン（例えば、エピクロロヒドリン）、ジハリド（例えば、ジブロモプロパン）、ジスルホン酸エステル（例えば、 $ZA(O_2)O-(CH_2)_n-OS(O)_2Z$ 、式中、 $n$ は1～10、そして $Z$ はメチルまたはトシルである）、多官能性エポキシ（例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル）、多官能性エステル（例えば、ジメチルアジペート）、多官能性酸ハリド（例えば、塩化オキサリル）、多官能性カルボン酸（例えば、コハク酸）、カルボン酸無水物（例えば、コハク酸無水物）、有機チタン酸塩（例えば、Du Pont社のTYZOR AA）、メラミン樹脂（例えば、ニュージャージー州、ワインに所在のCytec社のCYMEL 301、CYMEL 303、CYMEL 370およびCYMEL 373）、ヒドロキシメチル尿素（例えば、 $N,N'$ -ジヒドロキシメチル-4,5-ジヒドロキシエチレンウレア）および多官能性イソシアネート（例えば、トルエンジイソシアネートまたはメチレンジイソシアネート）などがある。架橋剤は、本願明細書に参考までに取り込んだ、Pinschmidt, Jr. らの米国特許第5,085,787号や、EP 450 923号にも開示されている。

#### 【0099】

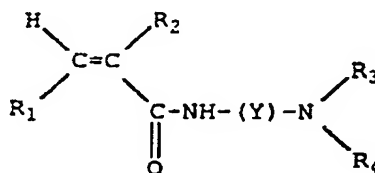
従来、架橋剤は、水やアルコールに可溶であり、また、好ましくは、約25℃～約150℃にて架橋が制御可能となるような、塩基性樹脂に対して十分な反応性を備えていた。好ましい架橋剤は、エチレングリコールジグリシジルエーテル(EGDGE)、水溶性ジグリシジルエーテル、およびアルコール可溶性化合物であるジブロモアルカンである。

#### 【0100】

従って、強塩基性または弱塩基性の樹脂は、電荷状態のSAPとして機能するいかなる樹脂でも利用できる。通常、塩基性樹脂は、アミノまたはグアニジノの要素を含む。塩基性樹脂の例として、ポリ（ビニルアミン）、ポリエチレンイミン、ポリ（ビニルグアニジン）、ポリ（アリルアミン）、ポリ（アリルグアニジン）、または、以下の構造、

【0101】

【化11】

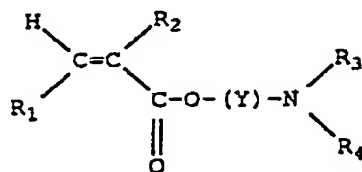


【0102】

のモノマー、または

【0103】

【化12】



【0104】

式中、 $\text{R}_1$  と  $\text{R}_2$  は、互いに独立した、水素およびメチルからなるグループから選択され、 $\text{Y}$  は炭素数が1～8の二価の直鎖または分岐有機ラジカルであり、そして、 $\text{R}_3$  と  $\text{R}_4$  は、互いに独立した、炭素数が1～4のアルキルラジカルである該モノマーのエステル類似体、を重合および軽度に架橋して調製されるポリ（ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリルアミド）などがある。好ましい塩基性樹

脂として、ポリ（ビニルアミン）、ポリエチレンイミン、ポリ（ビニルグアニジン）、ポリ（ジメチルアミノエチルアクリルアミド）（ポリ（DAEA））、およびポリ（ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド）（ポリ（DMAPMA））がある。酸性樹脂の微小領域と同様、本願発明の多成分SAPsには、単一の塩基性樹脂の微小領域、塩基性樹脂の混合物または相異なる塩基性樹脂に由来する微小領域を含んだ微小領域を含めることができる。

#### 【0105】

本願発明の多成分SAPsは、様々な方法によって調製することができる。多成分SAPの正確な調製方法が、以下の実施態様に限定されないことを理解されたい。

塩基性樹脂の少なくとも一つの微小領域と接触または密接に近接した酸性樹脂の少なくとも一つの微小領域を有する粒子をもたらす方法が、適切である。

#### 【0106】

ある方法では、塩基性樹脂の乾燥粒子、任意に表面架橋および／またはアニールされた乾燥粒子を、酸性樹脂のゴム状ゲルと共に混合する。得られた混合物を押し出し、次いで乾燥し、そして、任意に表面架橋および／またはアニールすることで、酸性樹脂の連続相に分散した塩基性樹脂の微小領域を有する多成分SAP粒子を得る。あるいは、酸性樹脂の粒子、任意に表面架橋および／またはアニールした粒子は、塩基性樹脂のゴム状ゲルと共に混合することができ、得られた混合物を押し出し、次いで乾燥し、そして、任意に表面架橋および／またはアニールすることで、塩基性樹脂の連続相に分散した酸性樹脂の微小領域を有する多成分SAP粒子を得る。

#### 【0107】

他の方法では、酸性樹脂の乾燥粒子を塩基性樹脂の乾燥粒子と混合することができ、得られた混合物をヒドロゲルに形成し、これを押し出すことで、多成分SAP粒子を形成する。

#### 【0108】

さらに他の方法では、酸性樹脂のゴム状ゲルと塩基性樹脂のゴム状ゲル、それぞれ任意に表面架橋および／またはアニールしたものが共押し出しされ、この共

押し出し物を乾燥し、そして任意に表面架橋および／またはアニールすることで、その粒子内に分散した塩基性樹脂および酸性樹脂の微小領域を有する多成分SAP粒子を得る。

#### 【0109】

それ故、本願発明の多成分SAP粒子の調製方法は、何らの制限を受けるものではなく、また、押し出し工程も必要としない。 当業者であれば、互いに接触または密接に近接した、塩基性樹脂の少なくとも一つの微小領域と酸性樹脂の少なくとも一つの微小領域を含む多成分SAPの他の調製方法を想到するであろう。

その一例は、酸性および／または塩基性樹脂の微小領域を含む多成分SAP粒子を得るための、少なくとも一つの酸性樹脂と少なくとも一つの塩基性樹脂の銘々、それに任意のマトリックス樹脂からなる微粒子の凝集体である。 この多成分SAP粒子は、所望の粒径にするために粉碎することができ、または所望の粒径のものを得るための技術によって調製することもできる。 本願発明のSAP粒子の他の調製方法を、実施例に記載したが、何ら限定を意図するものではない。

#### 【0110】

酸性樹脂と塩基性樹脂がマトリックス樹脂のマトリックス内に微小領域として含む実施態様では、酸性樹脂と塩基性樹脂の粒子を、マトリックス樹脂のゴム状粒子と共に混合し、そして、得られた混合物を押し出し、次いで、乾燥することによって、マトリックス樹脂の連続相内に分散した酸性樹脂と塩基性樹脂の微小領域を有する多成分SAP粒子が得られる。あるいは、粒子内に分散した酸性樹脂、塩基性樹脂およびマトリックス樹脂の微小領域を有する多成分SAPを得るために、酸性樹脂、塩基性樹脂およびマトリックス樹脂のゴム状ゲルを共押し出しすることもできる。 この実施態様にあつては、酸性樹脂、塩基性樹脂、それに得られた多成分SAPの各々を、任意に表面架橋および／またはアニールすることができる。

#### 【0111】

このマトリックス樹脂は、液体媒体が酸性樹脂および塩基性樹脂と接触可能となるように、液体の移動を許容するものであれば、いずれの樹脂でもよい。 このマトリックス樹脂は、通常、水を吸収することができる親水性の樹脂である。

マトリックス樹脂の例として、ポリ（ビニルアルコール）、ポリ（N-ビニルホルムアルデヒド）、ポリエチレンオキサイド、ポリ（メタ）アクリルアミド、ポリ（ヒドロキシエチルアクリレート）、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、およびこれらの混合物があるが、これらに限定されない。このマトリックス樹脂には、従来の吸水性樹脂、例えば、中和度が25モル%超、通常は、50モル%超のポリアクリル酸を含めることができる。

#### 【0112】

好ましい実施態様によれば、酸性樹脂、塩基性樹脂、および／または、多成分SAP粒子は、表面処理および／またはアニールされる。表面処理および／またはアニールによって、粒子の表面架橋がなされる。特に好ましい実施態様では、多成分SAP粒子を含む酸性樹脂および／または塩基性樹脂は、表面処理および／またはアニールされ、そして、多成分SAP粒子全体が表面処理および／またはアニールされる。酸性樹脂、塩基性樹脂、および／または、本願発明の多成分SAP粒子の表面処理および／またはアニールによって、樹脂または多成分SAP粒子による、負荷条件下での、水性媒体の吸収および保持性能が改善されることが知見されている。

#### 【0113】

酸性樹脂、塩基性樹脂、および／または、本願発明の多成分SAP粒子を、表面架橋剤の溶液と接触させることによって、樹脂またはSAP粒子の主に外面のみを湿潤して、表面架橋がなされる。次いで、好ましくは、少なくとも樹脂または多成分SAP粒子の湿潤表面を加熱することによって、樹脂または多成分SAP粒子の表面架橋と乾燥を行う。

#### 【0114】

通常、樹脂および／またはSAP粒子は、表面架橋剤の溶液で表面処理される。この溶液は、好適な溶媒、例えば、水またはアルコールに、約0.01重量%～約4重量%の表面架橋剤、そして、好ましくは、約0.4重量%～約2重量%の表面架橋剤を含んでいる。この溶液は、樹脂またはSAP粒子と表面架橋剤の溶液とを約1：0.01～約1：0.5の重量部比率で含む微細な霧として、自由に動き回る樹脂粒子または多成分SAP粒子の表面に塗布できる。表面架橋剤の量は、樹脂ま

たはSAP粒子の0%～約5重量%、好ましくは、0%～約0.5重量%の量とする。  
本願発明の利点を最大限引き出すために、表面架橋剤の量は、約0.001重量%～約0.1重量%の量とする。

#### 【0115】

表面処理した樹脂と多成分SAP粒子の架橋反応と乾燥は、表面処理したポリマーを、好適な温度、例えば、約25℃～約150℃、そして好ましくは、約105℃～約120℃の温度で加熱して行われる。しかしながら、樹脂または多成分SAP粒子を表面架橋するための他の反応方法や、マイクロ波エネルギーなどで樹脂または多成分SAP粒子を乾燥するための他の乾燥方法も利用することができる。

#### 【0116】

塩基性樹脂、またはその粒子の外表面に塩基性樹脂を有する多成分SAP粒子に関して適切な表面架橋剤として、アミノ基と反応でき、そして、塩基性樹脂とも架橋できる二官能性または多官能性分子がある。好ましくは、表面架橋剤は、アルコール可溶性または水溶性であり、また、約25℃～約150℃にて架橋が制御可能となるような、塩基性樹脂に対して十分な反応性を備えているものとする。

#### 【0117】

塩基性樹脂用の好適な表面架橋剤の例として：

(a) ジハライドおよびジスルホン酸エステル、例えば、 $Y-(CH_2)_p-Y$ の化学式、式中、 $p$ は2～12の数、そして、 $Y$ は、互いに独立した、ハロゲン（好ましくは臭素）、トシレート、メシレート、または他のアルキルまたはアリルスルホン酸エステルである、ところの化合物；

(b) 多官能性アジリジン；

(c) 多官能性アルデヒド、例えば、グルタルアルデヒド、トリオキサン、パラホルムアルデヒド、テレフタルアルデヒド、マロンアルデヒド、およびグリオキサル、およびアセタールおよびその重亜硫酸塩；

(d) ハロヒドリン、すなわち、エピクロロヒドリンのようなハロヒドリン；

(e) 多官能性エポキシ化合物、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、およびビスフェノールF

ジグリシジルエーテル；

(f) 多官能性カルボン酸およびそれらから誘導したエステル、酸塩化物および無水物、例えば、シュウ酸、アジピン酸、琥珀酸、ドデカン酸、マロン酸、およびグルタル酸、およびそれらから誘導したエステル、無水物および酸塩化物のような、炭素数が2～12個のジカルボン酸およびポリカルボン酸、およびおよびそれらから誘導したメチルおよびエチルエステル、酸塩化物および無水物；

(g) 有機チタン酸塩、すなわち、デラウェア州、ウィルミントンに所在のE. I. DuPont de Nemours社から入手可能なTYZOR AAのような有機チタン酸塩；

(h) メラミン樹脂、すなわち、ニュージャージー州、ワインに所在のCytec社のCYMEL樹脂のようなメラミン樹脂；

(i) ヒドロキシメチル尿素、すなわちN,N'-ジヒドロキシメチル-4,5-ジヒドロキシエチレンウレアのようなヒドロキシメチル尿素；

(j) 多官能性イソシアネート、すなわち、トルエンジイソシアネート、イソフロロンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネートおよびヘキサメチレンジイソシアネートのような多官能性イソシアネート；および

(k) 当業者に周知の塩基性吸水性樹脂用の他の架橋剤、などがあるが、これらに限定されない。

#### 【0118】

好ましい表面架橋剤は、約25℃～約150℃の温度にて塩基性樹脂を架橋する、ジハロアルカン、エチレングリコールジグリシジルエーテル(EGDGE)またはこれらの混合物である。特に好ましい表面架橋剤は、3～10個の炭素を含んだジブロモアルカンとEGDGEである。

#### 【0119】

酸性吸水性樹脂、またはその粒子の外表面に酸性樹脂を有する多成分SAP粒子に関して適切な表面架橋剤は、酸の要素と反応でき、そして、酸性樹脂とも架橋できる架橋剤である。好ましくは、表面架橋剤は、アルコール可溶性または水溶性であり、また、好ましくは、約25℃～約150℃の温度にて架橋が制御可能となるような、酸性樹脂に対して十分な反応性を備えているものとする。



## 【0120】

酸性樹脂用の好適な表面架橋剤の例として：

- (a) 多水酸基化合物、すなわち、グリコールやグリセロールのような多水酸基化合物；
- (b) 金属塩；
- (c) 4級アンモニウム化合物；
- (d) 多官能性エポキシ化合物；
- (e) アルキレン炭酸塩、すなわち、炭酸エチレンや炭酸プロピレンのようなアルキレン炭酸塩；
- (f) ポリアジリジン、すなわち、2,2-ビスヒドロキシメチルブタノールトリス[3-(1-アジリジンプロピオネート)]のようなポリアジリジン；
- (g) ハロエポキシ、すなわち、エピクロロヒドリンのようなハロエポキシ；
- (h) ポリアミン、すなわち、エチレンジアミンのようなポリアミン；
- (i) ポリイソシアネート、すなわち、2,4-トルエンジイソシアネートのようなポリイソシアネート；および
- (j) 当業者に周知の酸性吸水性樹脂用の他の架橋剤、などがあるが、これらに限定されない。

## 【0121】

表面処理に加えて、または表面処理に代えて、酸性樹脂、塩基性樹脂、マトリックス樹脂、またはSAP粒子全体、またはこれらの組み合わせを、加重負荷条件下での数水性と保水性を改善するためにアニールすることができる。樹脂を、十分な時間をかけて、樹脂または微小領域のT<sub>g</sub>（ガラス転移温度）を超える温度で加熱することで、樹脂の吸収性能が改善されることが知られている。図6および7には、実施例12にて述べる方法によって調製した55重量%のポリ（ビニルアミン）と45重量%のポリ（アクリル酸）を含む本願発明の多成分SAP粒子の吸収性能に関する、アニーリング時間と温度との関係を示したグラフを載せている。

## 【0122】

図6および7でのグラフは、本願発明のSAP粒子を、約20～約120分間、約60℃

～約150℃の温度にて加熱することで、吸収性が改善されることを示している。

図6および7でグラフ化した吸収性、すなわち、AULとAUNLについては、後に詳述する。好ましくは、アニーリングは、約30～約100分間、約80℃～約140℃の温度にて行う。本願発明の利点を最大限引き出すために、SAP粒子は、約40～約90分間、約100℃～約140℃の温度にてアニールする。

#### 【0123】

本願発明の重要な特徴によれば、強酸性樹脂は、強塩基性樹脂、弱塩基性樹脂またはこれらの組み合わせのいずれかと共に使用することができる。弱酸性樹脂は、強酸性樹脂、弱酸性樹脂またはこれらの組み合わせのいずれかと共に使用することができる。好ましくは、酸性樹脂を弱酸性樹脂とし、そして、塩基性樹脂は弱塩基性樹脂とする。これによれば、弱酸性樹脂と弱塩基性樹脂の組み合わせ、ならびにその他の組み合わせ、例えば、強酸性樹脂と強塩基性樹脂の組み合わせは実用に供せないとするイオン交換技術の観点からして、予想だにしない結果をもたらす。さらに好適な実施態様によれば、弱酸性樹脂、弱塩基性樹脂、および／または多成分SAP粒子は、表面処理および／またはアニールされる。

#### 【0124】

これまでに述べてきたように、従来、ポリ（アクリル酸）ナトリウムが最良のSAPであると考えられていたので、これが最も広範に普及したSAPとなっている。ポリ（アクリル酸）ナトリウムは、吸収用途において優れた作用を発揮する多価電解質性を有している。これら性能は、高電荷密度によるものであり、電荷はポリマー主鎖に比較的に密接に関連している。

#### 【0125】

しかしながら、通常、遊離酸状態での酸性樹脂や遊離塩基状態での塩基性樹脂は、いずれのタイプのポリマーにもイオン電荷が無いため、市販されているSAPのような機能を果たさない。ポリ（アクリル酸）樹脂またはポリ（ビニルアミン）樹脂は中性ポリマーであり、従って、おしめ、生理用品、それに同様の吸収性用品において商業的に有用なSAPsを提供する上で必須の多価電解質性を備えていない。よって、吸水性および保水性をもたらす作用力が及ばない。このこ

とは、中性のポリ(DWEA)による人工尿の吸水性と保水性が比較的貧弱である、ことを指し示した表1および2に記載の結果の通りである。しかしながら、塩類に転換せしめた場合には、ポリアクリル酸のような酸性樹脂、またはポリ(ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミド)のような塩基性樹脂は、商業的に有用なSAPsのような挙動を示す。

#### 【0126】

遊離塩基状態の塩基性樹脂が、酸性吸水性樹脂をさらに含んだ超吸収性物質での成分として有用であることが明らかになった。例えば、ポリ(ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミド)と、ポリアクリル酸のような酸性樹脂との混合物を含む超吸収性物質は、良好な吸水性と保水性を呈することが実証されている。かようなSAP物質は、それぞれが水性媒体を吸収および膨潤することができる、無電荷で、僅かに架橋された二つのポリマーを含んでいる。水や水性の電解質含有液体と接触した際に、超吸収性物質を形成すべく、二つの無電荷ポリマーは互いを中和する。これにより、ポリマーによって吸収された媒体の電解質量の減少をも招き、多電解質効果をさらに高めることになる。無電荷状態のいずれのポリマーも、水と接触した時にそれ自身がSAPのように挙動することはない。しかしながら、二つの樹脂、すなわち、一つの酸性樹脂および一つの塩基性樹脂の単純混合物を含む超吸収性物質は、これら二つの樹脂が、多価電解質形態に転換されているため、吸収性物質として機能することができる。これら超吸収性物質による良好な吸水性と保水性は、実証されている。しかしながら、酸性樹脂の少なくとも一つの微小領域と塩基性樹脂の少なくとも一つの微小領域を含む本願発明の多成分SAP粒子は、改善された吸水性と保水性を発現し、また、酸性樹脂粒子と塩基性樹脂粒子との単純混合物からして改善された透過性をも兼ね備えている。

#### 【0127】

本願発明の多成分SAP粒子では、弱塩基性樹脂は、遊離塩基、例えば、遊離アミンの状態で存在し、また、酸性樹脂は、遊離酸の状態で存在する。アミンおよび/または酸の官能価が低率、すなわち、約25%以下であれば、それらが電荷状態にあると考えられる。官能価の低さは、SAP粒子の性能に悪影響を及ぼす

ものではなく、また、当初の液体吸収を補助することができる。 強塩基性樹脂は、水酸化物または重炭酸塩の形態、すなわち、電荷した状態で存在する。

#### 【0128】

本願発明の多成分SAP粒子は、大量の液体、特に電解質を含む液体を吸収するよう設計された製品、特に、おしめや生理用品の用途において有用である。

#### 【0129】

以下の実施例は、本願発明の多成分SAP粒子の調製を例示するものであり、何らの限定をも意図するものではない。

#### 【0130】

##### 実施例

##### 実施例 1

##### 中和度0%のポリ（アクリル酸）（ポリ（AA）DN=0）の調製

アクリル酸(270 g)、脱イオン水(810 g)、メチレンビスアクリルアミド(0.4 g)、過硫酸ナトリウム(0.547 g)および2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン(0.157 g)を含んだモノマー混合物を調製し、次いで、5分間、窒素を噴霧した。 このモノマー混合物を、浅いガラス製の皿に移し、次いで、このモノマー混合物を、 $15\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線照射下に置いて、25分間、重合せしめた。得られたポリ（AA）は、ゴム状のゲルであった。

#### 【0131】

このゴム状のポリ（AA）ゲルを、切り出して小片にし、肉挽機構を装備したキッチンエイドモデル K5SS（KitchenAid Model K5SS）ミキサーで押し出した。 押し出されたゲルを、強制空気式オーブンにて120℃で乾燥し、そして最終的に粉碎した後、所望の粒径のものを得るために篩い分けした。

#### 【0132】

この手順によって、中和度が0（DN=0）の軽度に架橋したポリアクリル酸ヒドロゲルが得られた。

#### 【0133】

##### 実施例 2

##### ポリ（ジメチルアミノエチルアクリルアミド）（ポリ（DAEA））の調製

125 g のN-(2-ジメチルアミノエチル)アクリルアミド(DAEA)、300 g の脱イオン水、0.6 g のメチレンビスアクリルアミドおよび0.11 g のV-50開始剤（すなわち、日本国大阪の和光純薬工業株式会社から入手可能な 2,2'-アゾビス(2-アミドイノプロパン)塩酸塩開始剤)を含むモノマー混合物に、15分間、アルゴンを噴霧した。そして、得られた反応混合物を、浅いガラス製の皿に移し、次いで、 $15\text{mW/cm}^2$  の紫外線照射下に置いて、25分間、重合せしめた。この重合反応では、約 $100^\circ\text{C}$ に到達しても、なおも発熱を伴っていた。得られた軽度に架橋したポリ(DAEA)は、ゴム状のゲルであった。このゴム状のポリ(DAEA)ゲルを、手で砕いて後、 $60^\circ\text{C}$ で、16時間乾燥し、そして最終的に粉碎して後、所望の粒径のものを得るために篩い分けした。

#### 【0134】

##### 実施例 3

##### ポリ(ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド)(ポリ(DMAPMA))の調製

DMAPMAモノマー(100 g)、脱イオン水(150 g)、メチレンビスアクリルアミド(0.76 g)およびV-50開始剤(0.72 g)を含むモノマー混合物を、ガラス製ビーカー内に置いた。このモノマー混合物に、25分間、アルゴンを噴霧し、被覆し、次いで、約 $60^\circ\text{C}$ のオープン内に約60時間置いた。得られた軽度に架橋したポリ(DMAPMA)は、ゴム状のゲルであった。このゴム状のポリ(DMAPMA)ゲルを、手で砕いて後、 $60^\circ\text{C}$ で、16時間乾燥し、そして最終的に粉碎して後、所望の粒径のものを得るために篩い分けした。

#### 【0135】

##### 実施例 4

##### ポリ(N-ビニルホルムアミド)とポリ(ビニルアミン)の調製

N-ビニルホルムアミド(250 g)、脱イオン水(250 g)、メチレンビスアクリルアミド(1.09 g)およびV-50開始剤(0.42 g)を含むモノマー混合物を、浅いガラス製の皿に移し、次いで、実施例 1 に記載の方法に従って、このモノマー混合物がゴム状のゲルになるまで、紫外線ランプで照射した。次に、軽度に架橋したポリ(ビニルアミン)を得るために、得られた軽度に架橋したポリ(N-ビニルホルムアミド)を、水酸化ナトリウム溶液で加水分解した。

## 【0136】

実施例5強酸性吸水性樹脂の調製

アクリル酸(51 g)、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸(AMPS、25.8 g)、脱イオン水(230 g)、メチレンビスアクリルアミド(0.088 g)、過硫酸ナトリウム(0.12 g)、および2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン(0.034 g)を含むモノマー混合物を調製し、これを浅いガラス製の皿に移し、次いで、実施例1に記載の方法に従って、このモノマー混合物がゴム状のゲルになるまで、紫外線ランプで照射した。

## 【0137】

このゲルを、切り出して小片にし、肉挽機構を装備したキッチンエイドモデル K5SS (KitchenAid Model K5SS) ミキサーで押し出した。押し出されたゲルを、強制空気式オーブンにて120℃で乾燥し、そして最終的に粉碎して後、所望の粒径のものを得るために篩い分けした。

## 【0138】

このようにして得た軽度に架橋された酸性樹脂は、15モル%の強酸性官能基( $-SO_3H$ )と、85モル%の弱酸性官能基( $-CO_2H$ )を含んでいた。

## 【0139】

実施例6架橋したポリ(ビニルアルコール-コ-ビニルアミン)樹脂の調製

粘性溶液を得るために、ペンシルベニア州、アレントアウンのエアプロダクツ社から入手可能なポリ(ビニルアルコール-コ-ビニルアミン)(50 g、6モル%ビニルアミン)を、ガラス製の瓶内の450 gの脱イオン水に溶解した。エチレングリコールジグリシジルエーテル(0.2 g)を、攪拌しながら、この粘性溶液に加えた。そして、ガラス瓶を閉じ、軽度に架橋したポリ(ビニルアルコール-コ-ビニルアミン)のゴム状のゲルを得るために、60℃のオーブン内に、16時間置いた。

## 【0140】

実施例7

### 架橋したポリ（ビニルアミン）樹脂の調製

2リットルの3重量%水性ポリ（ビニルアミン）溶液に、0.18gのエチレングリコールジグリシジルエーテル(EGDGE)を加えた。EGDGEを溶解するために、得られた混合物を攪拌し、そして、その混合物を約60℃にまで加熱し、その状態を、ゲルになるまで約1時間維持した。このゲルを約80℃にまで加熱し、そして、水分の約90%が除去されるまでその状態においた。そして、得られたゲルを押し出し、一定重量になるまで約80℃で乾燥した。次に、顆粒状物質を得るべく、乾燥および軽度に架橋したポリ（ビニルアミン）を低温下で粉碎した。

### 【0141】

#### 実施例8

#### ポリ(DEAE)/ポリ(AA)多成分SAP(ポリ(AA)連続相)の調製

実施例1で調製した未乾燥のゴム状ポリ(AA)ヒドロゲル(133g)を切り出して小片にし、肉挽機構を装備したキッチンエイドモデル K5SS (KitchenAid Model K5SS) ミキサーで押し出した。得られたゲルを、実施例2で調製した50gの乾燥ポリ(DAEA)粒子(<106ミクロンの大きさ)と共に混合した。得られた混合物を、キッチンエイドモデル K5SS (KitchenAid Model K5SS) ミキサーで3回押し出し、強制空気式オーブンにて60℃で16時間乾燥し、そして最終的に粉碎した後、所望の粒径のものを得るために篩い分けした。このプロセスにより、ポリ(AA)連続相に分散したポリ(DAEA)微小領域を含み、かつポリ(DAEA)とポリ(AA)の重量比率が60/40である、83gの多成分SAP粒子が得られた。

### 【0142】

#### 実施例9

#### 実施例8のポリ(DEAE)/ポリ(AA)多成分SAPの表面処理

0.15gのEGDGE、7.88gのプロピレングリコールおよび1.97gの脱イオン水を均質になるまで混合することで、表面処理溶液を調製した。実施例8のポリ(DEAE)/ポリ(AA)多成分SAPの10gを、垂直軸攪拌器を装着したビーカーに移した。SAPを流動化せしめるに十分な速度で乾燥した多成分SAPをビーカー内で攪拌し、そして、0.4gの表面処理溶液を流動化したSAPに、シリンジを介して滴下した。攪拌を止め、125℃の強制空気式オーブン内に1時間置いて、600ppmのEGDGEで表

面処理したポリ (DEAE)/ポリ (AA) 多成分SAPを得た。

#### 【0143】

##### 実施例10

##### ポリ (AA)/ポリ (DMPMA) 多成分SAP (ポリ (DMPMA) 連続相) の調製

実施例3で調製したポリ (DMPMA) ヒドロゲル (70 g) を切り出して小片にし、肉挽機構を装備したキッチンエイドモデル K5SS (KitchenAid Model K5SS) ミキサーで押し出した。得られたゲルを、実施例1で調製した32 gの乾燥ポリ (AA) 粒子 (<106ミクロンの大きさ) と共に混合した。得られた混合物を、キッチンエイドモデル K5SS (KitchenAid Model K5SS) ミキサーで3回押し出し、強制空気式オーブンにて60℃で16時間乾燥し、そして最終的に粉碎した後、所望の粒径のものを得るために篩い分けした。このプロセスにより、ポリ (DMPMA) 連続相に分散したポリ (AA) 微小領域を含み、かつポリ (AA) とポリ (DMPMA) の重量比率が50/50である、60 gの多成分SAP粒子が得られた。

#### 【0144】

##### 実施例11

##### 実施例10のポリ (AA)/ポリ (DMPMA) 多成分SAPの表面処理

0.375 gの1,8-ジブロモオクタンおよび9.625 gのイソプロパノールを均質になるまで混合することで、表面処理溶液を調製した。実施例10のポリ (AA)/ポリ (DMPMA) 多成分SAPの10 gを、垂直軸攪拌器を装着したビーカーに移した。SAPを流動化せしめるに十分な速度で乾燥した多成分SAPをビーカー内で攪拌し、そして、0.4 gの表面処理溶液を流動化したSAPに、シリンジを介して滴下した。次に、攪拌を止め、105℃の強制空気式オーブン内に1時間置いて、1,500ppmの1,8-ジブロモオクタンで表面処理したポリ (AA)/ポリ (DMPMA) 多成分SAPを得た。

#### 【0145】

##### 実施例12

##### ゲルの共押し出しで調製したポリ (DAEA)/ポリ (AA) 多成分SAP

実施例2のポリ (DAEA) の30 gを、肉挽機構を装備したキッチンエイドモデル K5SS (KitchenAid Model K5SS) ミキサーで押し出した。実施例1のポリ (AA) ヒドロゲルの24 gも、肉挽機構を装備したキッチンエイドモデル K5SS (KitchenAi



d Model K5SS) ミキサーで押し出した。この二つの押し出し物を手で捏ね、次いで、得られた混合物を肉挽機で2度押し出した。そして、押し出し物を、60℃で16時間乾燥し、粉碎した後、180～710ミクロンのものを篩い分けし、最後に(実施例9に記載したようにして) 200ppmのEGDGEで表面処理した。このプロセスにより、ポリ(DAEA)とポリ(AA)の微小領域を含み、かつポリ(DAEA)/ポリ(AA)の重量比率が約60/40である多成分SAPが得られた。

#### 【0146】

##### 実施例13

##### ポリ(ビニルグアニジン)(ポリ(VG))の調製

500mlのポリ(ビニルアミン)の水性溶液(1.98%の固形分、93%の加水分解率)に、38.5mlの6M塩酸と9.65gのシアナミド( $\text{H}_2\text{NCN}$ )を加えた。得られた溶液を、還流下で、8時間加熱した。次に、この溶液を5%の水酸化ナトリウム溶液で3リットルの体積にまで希釈し、そして、15リットルの5%の水酸化ナトリウム溶液、次いで、15リットルの脱イオン水を用いて限外濾過(分子量100,000のカットオフ)を行った。得られた生成物を、pHが11.54で、固形分が2.6%の溶液になるまで濃縮した。ポリ(ビニルアミン)溶液のpHは、10.0であった。固形分が2.6%の溶液を反硝酸銀試験に供し、そして、塩酸を添加した後に、ポリマーの重量分析を行ったところ、ビニルグアニジンが90%、ビニルホルムアミドが7%、そして、ビニルアミンが3%との組成分析結果が得られた。赤外線分析を行ったところ、ポリ(ビニルアミン)では認められない、 $1651\text{cm}^{-1}$ での強力な吸収ピークが認められ、これはC=N強度に対応するものである。

#### 【0147】

##### 実施例14

##### 架橋したポリ(VG)樹脂の調製

実施例13に記載の固形分が2.6%の溶液を蒸留して、固形分を12.5%にまでさらに濃縮した。この固形分が12.5%の溶液に、1モル%のEGDGEを加え、そして、軽度に架橋したポリ(ビニルグアニジン)のゲルを得るために、得られた溶液を60℃のオーブンで5時間加熱した。

#### 【0148】

### 実施例15

#### 共押し出しされたポリ(VG)/ポリ(AA)多成分SAPの調製

実施例14に記載の架橋したポリ(VG)ヒドロゲルを、1モル当量の実施例1に記載のポリ(AA)と共に、実施例12に記載の方法によって共押し出した。そして、共押し出しされたポリ(VG)/ポリ(AA)多成分SAPの一部を、実施例9に記載の方法によって、200ppmのEGDGEで表面架橋処理した。

【0149】

### 実施例16

#### ゲル共押し出しによって調製されたPEI/ポリ(AA)共押し出多成分SAP

10重量%および20重量%のポリエチレンイミン(PEI、分子量 60,000、ニューヨーク州、レイクサクセスに所在のAceto社から市販されているEPOMIN P-1000)を含んだ水性溶液を、実施例6に記載の方法、すなわち、ゴム状のゲルを得るために、60℃で、16時間加熱することによって、1.0モル%と1.5モル%のEGDGEで架橋せしめた。ゴム状のPEIゲル(37.4重量%)を、実施例12に記載の方法に従って、実施例1に記載のポリ(AA)ゲル(62.6重量%)と共に共押し出しを行い、得られた共押し出しされた多成分SAPsを、60℃のオーブンで乾燥した。乾燥した多成分SAPsを低温下で粉碎し、そして篩い分けた。

【0150】

後述する試験結果において、本願発明の多成分SAP粒子は、無負荷状態での吸収性(AUNL)と、0.28psiと0.7psiの負荷状態での吸収性(AUL)について試験を行った。負荷状態での吸収性(AUL)は、圧力を受けた状態下でのSAPの吸収性を測定するものである。AULは、本願明細書に参考までに採り入れた、米国特許第5,149,335号に記載されている以下の方法によって決定した。

【0151】

内径が25mmの中空のプレキシグラスシリンダーの底に取り付けた透水性の140ミクロンのメッシュの上に、SAP(0.160 g +/- 0.001 g)を、慎重に振り播いた。100 gのカバープレートを開蓋してこの試料を閉じこめ、そして、シリンダーの重さを計測した。これによって、 $20 \text{ g/cm}^2$  (0.28psi)の圧力が試料に負荷される。あるいは、 $51 \text{ g/cm}^2$  (0.7psi)の圧力を試料に負荷する場合には、250 gの

カバープレートで閉蓋する。 25mlの試験溶液（通常は、0.9%食塩水）が入った100mmのペトリ皿内にシリンダーの網目フィルター面を置き、次いで、1時間（または3時間）かけてポリマーに吸水せしめた。 シリンダーの重さを最計測して、吸収した液体の量を、液体に接触させる以前のポリマーの乾燥重量で割算することで、（所定圧力での）AULを算出する。

【0152】

以下の表には、本願発明の多成分SAP粒子、多成分SAP粒子内の各ポリマー、それに、多成分SAP粒子内の乾燥樹脂の単純混合物に関する、吸収性と保持性のデータが掲載している。 このデータは、個別の樹脂とこれら樹脂の単純混合物と比較して、その各粒子内に酸性および／または塩基性樹脂ポリマーの微小領域を含んでなる本願発明の多成分SAP粒子での吸水性と保水性において顕著な改善があったことを示している。 表1～6に記載のデータは、本願発明の多成分SAP粒子での水性の0.9%食塩水を吸水および保水する性能の改善を、指し示すものである。

【0153】

【表1A】

表 1						
S A P	AUL (0.28psi、 1時間)	AUL (0.7psi、 1時間)	AUNL (1時間)	AUL (0.28psi、 3時間)	AUL (0.7psi、 3時間)	AUNL (3時間)
ホリ(DAEA)のみ <sup>1)</sup>	9.6	8.1	23.9	13.5	9.3	24.2
ホリ7リリ酸のみ <sup>1)</sup>	11.9	10.8	14.3	12.0	10.8	14.3
SAP-1 <sup>2)</sup>	11.0	10.9	45.2	14.8	14.4	48.0
SAP-2 <sup>3)</sup>	12.5	9.6	26.7	18.9	13.1	30.1
SAP-3 <sup>4)</sup>	12.4	11.3	37.3	16.5	14.7	42.3
SAP-4 <sup>5)</sup>	20.1	17.2	28.6	24.7	20.7	34.1
SAP-5 <sup>6)</sup>	25.3	18.2	35.3	28.1	23	38.7
多成分SAP-1 <sup>7)</sup>						
0 <sup>8)</sup>	23.7	16.3	41.6	26.9	20	41.7
200	26.7	24.7	41.2	27.1	25.1	39.9
400	27.3	24.1	43.4	27.5	24.5	44.0
600	29.2	23.8	41.8	29.5	24.0	41.2
800	26.6	24.1	40.9	26.7	24.2	41.7
1,000	27.5	24.3	39.9	27.8	24.2	40.7

【0154】

【表1B】

表 1

S A P	AUL (0.28psi、 1時間)	AUL (0.7psi、 1時間)	AUNL (1時間)	AUL (0.28psi、 3時間)	AUL (0.7psi、 3時間)	AUNL (3時間)
多成分SAP-1 <sup>10)</sup>						
0 <sup>9)</sup>	26.3	15.4	40	26.9	17.3	39.4
400	26.5	20.5	39.3	27	22.4	40.3
600	27	18.3	40.2	27.1	20.7	40.6

<sup>1)</sup> 粒径—180~710 $\mu$ m；

<sup>2)</sup> 中和率0%、粒径—180~710 $\mu$ m、600ppmのEGDGEで表面架橋済；

<sup>3)</sup> 粒径180 $\mu$ m以下の60%ポリ (DEAE) と中和率0%の40%ポリアクリル酸との混合物；

<sup>4)</sup> 粒径180 $\mu$ m以下の60%ポリ (DEAE) と600ppmのEGDGEで架橋した中和率0%の40%ポリアクリル酸との混合物；

<sup>5)</sup> 粒径180~710 $\mu$ mの60%ポリ (DEAE) と中和率0%の40%ポリアクリル酸との混合物；

<sup>6)</sup> 粒径180~710 $\mu$ mの60%ポリ (DEAE) と600ppmのEGDGEで架橋した中和率0%の40%ポリアクリル酸との混合物；

<sup>7)</sup> 粒径180 $\mu$ m以下の60%ポリ (DEAE) と中和率20%で粒径180~710 $\mu$ mの40%ポリアクリル酸との混合物；

<sup>8)</sup> ポリ (AA) (DN=0) 連続相での分散相であるポリ (DAEA) (<180 $\mu$ m) の微小領域を含み、ポリ (DAEA) / ポリ (AA) の重量比率が60/40である多成分SAP；

<sup>9)</sup> EGDGEで表面架橋するppm；および

<sup>10)</sup> ポリ (AA) (DN=20) 連続相での分散相であるポリ (DAEA) (<180 $\mu$ m) の微小領域を含み、ポリ (DAEA) / ポリ (AA) の重量比率が60/40である多成分SAP。

【0155】

【表2A】

表 2						
SAP	AUL (0.28psi、 1時間)	AUL (0.7psi、 1時間)	AUNL (1時間)	AUL (0.28psi、 3時間)	AUL (0.7psi、 3時間)	AUNL (3時間)
ホリ(DMAPMA) <sup>11)</sup>	10.2	8.6	18	11.4	10	18.3
ホリ(DMAPMA) <sup>12)</sup>	9.3	5.2	17.4	11	6.9	17.8
ホリ77リ/酸 <sup>13)</sup>	11.9	10.8	14.3	12.0	10.8	14.3
SAP-6 <sup>14)</sup>	14.5	10.9	18.8	17.2	14.3	20.9
SAP-7 <sup>15)</sup>	14	12	38.7	17.9	15.7	43.6
SAP-8 <sup>16)</sup>	12.5	10.4	24.8	14.5	12.4	24.8
多成分SAP-3 <sup>17)</sup>						
0 <sup>9)</sup>	28.8	15	41.6	31	17.5	41.5
100	27.4	24.2	38.8	27.1	23.6	38.8
200	27.3	24.2	39.8	25.8	23	39
400	26	23	37	25.2	22.5	36.4
600	25.1	22.3	37.1	24.7	21.3	36.1
多成分SAP-4 <sup>18)</sup>						
0 <sup>9)</sup>	31.9	11.6	44.2	31.8	15.7	44.9
200	27.6	24.3	37.8	27.5	23.4	38.1
400	27.5	23.7	37.4	27.2	23.1	38.8

【0156】

【表2B】

表 2

SAP	AUL (0.28psi、 1時間)	AUL (0.7psi、 1時間)	AUNL (1時間)	AUL (0.28psi、 3時間)	AUL (0.7psi、 3時間)	AUNL (3時間)
多成分SAP-5 <sup>13)</sup>						
0 <sup>20)</sup>	23.6	12.9	37.9	25	14.4	38.5
1500	24.7	16.9	36.4	25.5	18.3	37.5

<sup>11)</sup> ポリ (DMPMA)、106  $\mu$ m以下の粒径；

<sup>12)</sup> ポリ (DMPMA)、106 $\sim$ 180  $\mu$ mの粒径；

<sup>13)</sup> 中和率0%、粒径 $\sim$ 180 $\sim$ 710  $\mu$ m、600ppmのEGDGEで表面架橋したポリリル酸；

<sup>14)</sup> 粒径106 $\sim$ 180  $\mu$ mの60%ポリ (DMPMA) と中和率0%の40%ポリアクリル酸との混合物；

<sup>15)</sup> 粒径106  $\mu$ m以下の60%ポリ (DMPMA) と中和率0%の40%ポリアクリル酸との混合物；

<sup>16)</sup> 50%ポリ (DMPMA) と中和率0%の40%ポリアクリル酸との混合物；

<sup>17)</sup> ポリ (AA) (DN=0) 連続相での分散相であるポリ (DMPMA) (<106  $\mu$ m) の微小領域を含み、

ポリ (DMPMA) / ポリ (AA) の重量比率が60/40である多成分SAP；

<sup>18)</sup> ポリ (AA) (DN=0) 連続相での分散相であるポリ (DMPMA) (106 $\sim$ 180  $\mu$ m) の微小領域を含み、

ポリ (DMPMA) / ポリ (AA) の重量比率が60/40である多成分SAP；

<sup>19)</sup> ポリ (DMPMA) 連続相での分散相であるポリ (AA) (DN=0%) (<106  $\mu$ m) の微小領域を含み、

ポリ (AA) / ポリ (DMPMA) の重量比率が50/50である多成分SAP；および

<sup>20)</sup> ジブromオクタンで表面架橋するppm。

【0157】

【表3】

表 3

SAP	AUL (0.28psi、 1時間)	AUL (0.7psi、 1時間)	AUNL (1時間)	AUL (0.28psi、 3時間)	AUL (0.7psi、 3時間)	AUNL (3時間)
ポリ(ビニルシ)のみ	14.2	14.4	21.4	15	14.3	23.4
SAP-9 <sup>21)</sup>	21.2	18.6	28.3	23.8	20.5	36.3
多成分SAP-6 <sup>22)</sup>						
0 <sup>23)</sup>	14.9	12.8	53.8	16.9	15.6	55.4
100	37.5	30.1	45.5	37.5	30.1	45.5
200	36.2	30.4	48.5	35.9	30.2	47.4
400	34.6	30.6	44.9	34.6	30.6	46.2

<sup>21)</sup> 37%のポリ(ビニルシ)と63%のポリ(AA)との混合物；および

<sup>22)</sup> ポリ(AA) (DN=0)連続相での分散相であるポリ(ビニルシ) (<180  $\mu$ m)の微小領域を含み、  
ポリ(ビニルシ)/ポリ(AA)の重量比率が37/63である多成分SAP。

【0158】

【表4】



表 4						
実施例12の共押し出しされた多成分SAP (60/40のポリ (DEAE)/ポリ (AA) の重量比率)						
表面処理	AUL (0.28psi、 1 時間)	AUL (0.7psi、 1 時間)	AUNL (1 時間)	AUL (0.28psi、 3 時間)	AUL (0.7psi、 3 時間)	AUNL (3 時間)
0	30.5	13.3	41.1	30.6	16.3	40.2
200ppm EGDGE	31	27.7	40.2	30.8	27.3	39.9

【 0 1 5 9 】

【表 5】

【0160】  
【表6A】

表 5						
SAP	AUL (0.28psi、 1時間)	AUL (0.7psi、 1時間)	AUNL (1時間)	AUL (0.28psi、 3時間)	AUL (0.7psi、 3時間)	AUNL (3時間)
ポリ(ビニルピリジン) 塩酸塩のみ	21	16.1	31.2	22.4	18.0	32.7
多成分SAP-7 <sup>23)</sup>						
0 <sup>2)</sup>	18.8	12.7	40.6	21.2	15.3	46.8
200	22	19.2	33.5	23.5	20.3	37.4

<sup>23)</sup> ポリ(VG)とポリ(AA)を、ポリ(VG)/ポリ(AA)=50/50の重量比率で含む多成分SAP。

表 6								
実施例16の共押し出しされた多成分SAP (37.4/62.6のPEI/ポリ(AA)の重量比率)								
PEIゲル (固形分%)	架橋 レベル <sup>20</sup>	AUL (0.28psi、 1時間)	AUL (0.7psi、 1時間)	AUNL (1時間)	AUL (0.28psi、 3時間)	AUL (0.7psi、 3時間)	AUNL (3時間)	
20	1.0	23	19.5	32	24.3	20.8	34.9	
10	1.5	20.1	16.2	28.4	22.4	18.1	31.9	

<sup>20</sup> モル% EGDE。

## 【0161】

### 実施例17

#### PEIの殻に囲まれたポリ(AA)の核を具備した多成分SAPの調製

モノオレイン酸ソルビタン(0.81 g)を、200mlのヘプタンに溶解した。この溶液に、10 gの架橋した未中和のポリアクリル酸(180~425  $\mu$ m)を加え、コア/シェル組成の粒子を得るための種材として利用した。得られた混合物を、パドル型攪拌器を用いて700rpmで攪拌した。ポリエチレンイミン(PEI)(27.6 g、水

で30%にしたもの、分子量=750,000)を、ポリアクリル酸／ヘプタンのスラリーに添加し、次いで、直ちに、3.6gのEGDGEを添加した。EGDGEとPEIを、室温にて、4.5時間かけて硬化せしめた。得られたSAP粒子を沈殿せしめ、そして、上清のヘプタンを除去した。このSAP粒子を、100mlのアセトンで3回濯いだ。SAP粒子を、室温にて、終夜乾燥せしめ、そして、80℃で、さらに2時間乾燥することで、23.43gの多成分SAP粒子が生成した。

【0162】

次に、本実施例17のSAP粒子に関して、先に記載した方法に従って、無荷重(AUL)条件下、それに0.28psiおよび0.7psiの荷重(AUL)条件下での、人工尿の吸収性について試験を行った。その結果を、以下にまとめた。

【0163】

【表6B】

表面処理	AUNL (1時間)	AUL (0.28psi、 1時間)	AUL (0.7psi、 1時間)	AUNL (3時間)	AUL (0.28psi、 3時間)	AUL (0.7psi、 3時間)
なし	15.22	12.09	10.38	15.78	13.12	11.74

## 【0164】

## 実施例18

ポリ(ビニルアミン)の殻に囲まれたポリ(AA)の核を具備した多成分SAPの調製  
 モノオレイン酸ソルビタン(1.88 g)を、500mlのヘプタンに溶解した。この  
 溶液に、10 gの架橋した未中和のポリアクリル酸(180~425 $\mu$ m)を加え、コア/  
 シェル組成の粒子を得るための種材として利用した。得られた混合物を、パド  
 ル型攪拌器を用いて700rpmで攪拌した。ポリ(ビニルアミン)(84 g、水で10.6  
 7%にしたもの、分子量>100,000)を、ポリアクリル酸/ヘプタンのスラリーに

添加し、次いで、直ちに、1.5 g のEGDGEを添加した。 EGDGEとポリ(ビニルアミン)を、室温にて、6時間かけて硬化せしめた。 得られたSAP粒子を沈殿せしめ、そして、上清のヘプタンを除去した。 このSAP粒子を、200mlのアセトンで3回濯いだ。 SAP粒子を、80℃で、3時間乾燥することで、17.89 g の多成分SAP粒子が生成した。

【0165】

次に、本実施例18のSAP粒子に関して、人工尿の吸収性について試験を行った。

【0166】

その結果を、以下にまとめた。

【0167】

【表6C】

表面処理	AUNL (1時間)	AUL (0.28psi、 1時間)	AUL (0.7psi、 1時間)	AUNL (3時間)	AUL (0.28psi、 3時間)	AUL (0.7psi、 3時間)
なし	49.88	39.28	33.20	51.83	41.79	35.23

## 【0168】

## 実施例19

## 集塊状ポリ(AA)とポリ(ビニルアミン)を含む多成分SAPの調製

次の成分を含んだ凝集化溶液を調製した。すなわち、0.25 g のEGDGE、0.32 g の硫酸アルミニウム、0.31 g の硫酸マグネシウム、4.10 g の水および15.0 g のプロピレングリコールである。急速な攪拌下で、2.1 g のポリ(ビニルアミン) (<180  $\mu$ m、EGDGEで架橋した5モル%) と2.38 g のポリ(AA) (<180  $\mu$ m、MBAで架橋した0.07モル%) を流動化せしめた。攪拌を継続しながら、0.84 g の凝集化

溶液を、流動化せしめた粉体の混合物に添加した。得られたSAP粒子をガラス製の皿上に移し、そして、125で、2.5時間乾燥した。

【0169】

このSAP粒子に関して、人工尿を吸収および保持する性能を決定した。その結果を、以下にまとめた。

【0170】

【表6D】

表面処理	AUNL (1時間)	AUL (0.28psi、 1時間)	AUL (0.7psi、 1時間)	AUNL (3時間)	AUL (0.28psi、 3時間)	AUL (0.7psi、 3時間)
なし	55.09	40.40	31.22	56.71	41.01	37.80

【0171】



## 実施例20

### ポリ(AA)とポリ(ビニルアミン)の相互浸透網を含む多成分SAPの調製

網状ポリ(アクリル酸ナトリウム)ポリマーのビーズを、20mlの1 M塩酸で酸性化せしめ、1.5時間静置した。そして、ポリ(AA)ビーズを、ガラス製フリット媒質で濾過し、次に、50mlのイソプロピルアルコールで濯いだ。ポリ(AA)の空隙のイソプロピルアルコールを除去するために、酸性化したポリ(AA)ビーズの脱気を、0.5時間、行った。次に、泡状のポリ(AA)ビーズを、11.0 gのポリ(ビニルアミン)(10.67%、分子量>100,000)と0.24 gのEGDGEのプレ混合溶液に添加した。得られた凝固混合物を、60℃で、2時間かけて硬化せしめた。得られた多成分SAP粒子を皿上に播き、60℃で、終夜乾燥すると、2.8 gの凝固したSAP粒子が得られた。得られた多成分SAP粒子の一部の表面架橋を進行せしめるために、それらを、125℃で、1時間かけてアニールした。残りの多成分SAP粒子については、アニールしなかった。

#### 【0172】

実施例20のIPN SAP粒子に関して、人工尿を吸収および保持する性能について試験した。その結果を、以下にまとめた。

#### 【0173】

#### 【表6E】

表面処理	AUNL (1時間)	AUL (0.28psi、 1時間)	AUL (0.7psi、 1時間)	AUNL (3時間)	AUL (0.28psi、 3時間)	AUL (0.7psi、 3時間)
なし			22.1			22.4
125℃で、1時間 ポリ(ビニルアミン)	32.8	25.2	21.7	34.	22.9	22.8

## 【0174】

## 実施例21

ポリ(ビニルアミン)の層と層状接触したポリ(AA)の層を含む多成分SAPの調製  
 水中にある5重量%のポリ(AA)(分子量; 約 $1.25 \times 10^6$ )の186 gを1.18 gのEGDG  
 Eに添加し、そして、粘性溶液を入念に混合した。これとは別に、106 gのポリ  
 (ビニルアミン)(10.67%、分子量>100,000)と2.3 gのEGDGEを即座に混合し、  
 これを9"×13"のテフロン被覆した金属シート上に播き、80℃で、10分間かけて  
 硬化せしめた。次に、ポリ(AA)溶液をポリ(ビニルアミン)ゲルの上に播き、

これを、80℃で、4時間かけて硬化せしめた。乾燥中にこのシートは縮んで、層状分が途切れてしまった。得られた多成分SAP粒子の一部は、表面架橋もアニールもされなかった。次なる一部分については、125℃で、1時間かけてアニールした。さらに次なる一部分については、実施例19に記載の方法と同一の方法により、120℃で、PG/水で、表面架橋した。

**【0175】**

実施例21のSAP粒子に関して、人工尿を吸収および保持する性能について試験した。その結果を、以下にまとめた。

**【0176】**

**【表6F】**

表面処理	AUNL (1時間)	AUL (0.28psi、 1時間)	AUL (0.7psi、 1時間)	AUNL (3時間)	AUL (0.28psi、 3時間)	AUL (0.7psi、 3時間)
なし	32.4	22.4	23.7	35.1	25.1	27
125℃で1時間 アミンで処理	25.3	20.1	22.1	29.1	21.7	24.4
PG/水(80/20)で 処理	27	20.5	20.8	29.7	22.3	24.7

## 【0177】

本願発明の多成分SAP粒子が、部分的に中和される酸性樹脂および／または塩基性樹脂を含むことができることを実証するために、45重量%のポリ(AA)と55重量%のポリ(ビニルアミン)を含む多成分SAP粒子に関して、一連の試験を行った。実施例12に記載の方法に従って多成分SAP粒子を調製したが、ポリ(AA)とポリ(ビニルアミン)の中和率は変動させた。様々な多成分SAP粒子に関して、人工尿を吸収および保持する性能について試験し、その結果を、表7にまとめた。

【0178】

【表7】

表 7			
中和したポリ(ビニルアミン)の重量%/ 中和したポリ(AA)の重量%	表面架橋	AUL (0.7psi、 1時間)	AUL (0.7psi、 3時間)
0/0	なし	16.8	21.6
0/10	なし	13.4	16.9
0/25	なし	12.6	16
10/0	なし	37.2	37.7
25/0	なし	24.4	25.3
10/10	なし	19.2	24.3
25/25	なし	19.8	19.3
50/50	なし	11.9	13.8
0/0	PG/水 <sup>23)</sup>	43.3	47.6
0/10	PG/水	34	36.9
0/25	PG/水	14.4	17.4
10/0	PG/水	30.9	31.4
25/0	PG/水	24.1	25.3
10/10	PG/水	39.3	41.2
25/25	PG/水	18.9	18.7
50/50	PG/水	12.1	14.5

<sup>23)</sup> 実施例19の記載に従って、プロピレングリコール/水 (80/20の比率) で表面処理した。

【0179】

他の一連の試験では、多成分SAP粒子での酸性吸水性樹脂と塩基性吸水性樹脂の比率を変化せしめた。特に、表8には、ポリ(AA)とポリ(ビニルアミン)を25重量%～75重量%の範囲で含む一連の多成分SAP粒子に関して、異なる圧力を負荷した際に得たAUNLとAULのデータが記載されている。この一連の試験で用いた多成分SAP粒子は、実施例12で調製した多成分SAP粒子にならって調製したものであり、55重量%のポリ(ビニルアミン)と45重量%のポリ(アクリル酸)を含んでいた。この試験で用いたすべての多成分SAP粒子は、50ppmのEGDGEで表面架橋された。これら多成分SAP粒子に関して、人工尿を吸収および保持する

性能について試験した。

【0180】

【表8】

表 8												
ポリ(ビニルピリジン) / ポリ(AA)の 重量比率	AUL 0.28 psi (1 時間)	AUL 0.7 psi (1 時間)	AUL 1.4 psi (1 時間)	AUNL (1時間)	AUL 0.28 psi (3 時間)	AUL 0.7 psi (3 時間)	AUL 1.4 psi (3 時間)	AUNL (3時間)	AUL 0.28 psi (17 時間)	AUL 0.7 psi (17 時間)	AUL 1.4 psi (17 時間)	AUNL (17時間)
25/75	41.3	36.6		53.6	41.2	36.6		54	39.1	33.3		52.3
30/70	46.3	42.2		58.7	46.4	42.8		59.6	43.1	38.7		58.4
35/65	43.6	38.5		54.4	44.2	39.5		54.8	42	35.8		54.3
40/60	52.1	44.3		63.9	53.7	46.5		66.7	51.7	43.2		65.2
45/55	50.4	46		61.1	51.4	47.4		63.2	47.3	41.9		61.9
50/50	52.2	45	26	62.5	54.8	47.7	29	66.7	52.8	45.4	30.9	66.4
55/45	52.1	47.3	27.4	62.5	54.8	49.3	31.3	66.2	53.1	44.8	32.5	65.4
60/40	52.8	47	27.8	64.6	55.2	49.6	30.9	68	52.6	44	33	67.6
65/35	50	45.9		59.2	51.6	47.3		61.8	48.8	41		61.4
70/30	47.5	43.1		57.4	48.3	43.8		59.4	43.5	37.2		56.7
75/25	43.9	39.3		53.6	43.9	39.2		54.8	38.9	31.2		51.4

## 【0181】

他の一連の試験では、実施例12の記載に従って、45重量%のポリ(AA)と55重量%のポリ(ビニルアミン)を含む多成分SAP粒子を調製した。これら多成分SAP粒子は、酸性樹脂と塩基性樹脂との混合ゲルを、(対照としての)キッチンエイド(KitchenAid)ミキサー、または攪拌要素と運搬要素を具備したブラベンダー二軸型押し出し機で押し出して調製した。ある試験にあつては、ブレーカー板および/またはスクリーンによって、背圧をさらに与えた。ブラベンダー押し出し機の速度を、変化せしめた。未表面処理の多成分SAP粒子と(例えば、80/20のPG/水で)表面処理した多成分SAP粒子の双方について試験を行った。様々な試料に関して、人工尿を吸収および保持する性能について試験した。その結果を表9にまとめ、その試験結果は、ブラベンダー押し出し機によってじっくりと混合することで、SAP粒子による吸収性および保持性の改善に至ることを示している。

## 【0182】

## 【表9】

表 9

押し出し方法		表面架橋	AUNL (1時間)	AUL 0.28psi (1時間)	AUL 0.7psi (1時間)	AUNL (3時間)	AUL 0.28psi (3時間)	AUL 0.7psi (3時間)
キツチンエイド (対照)		なし	69.6	33	15.4	73.3	39.3	21.7
ブラインドーブレット無し、25rpm		なし	71.4	41.7	13.9	74.7	46.6	19.6
ブラインドーブレット無し、100rpm		なし	70.7	43.5	15.5	73.8	56.2	23.6
ブラインドーブレット、25rpm		なし	72	46.7	16	74.1	55.1	22.1
ブラインドーブレット、100rpm		なし	70.5	48.4	16.9	72.6	60	23.2
ブラインドーブレット、150rpm		なし	69.7	50.5	29.5	72.1	59.3	35.4
ブラインドーブレット、 40psi スクリュー 25rpm		なし	70.5	54.4	16.3	73.3	59.7	23.9
ブラインドーブレット、 40psi スクリュー 150rpm		なし	68.9	57.7	33.2	69	59.9	42.1
キツチンエイド (対照)		PG/水 80/20	64.3	51.9	40.3	69.9	55.7	44
ブラインドーブレット無し、25rpm		PG/水 80/20	66.2	53.7	42	70.4	56.9	44.6
ブラインドーブレット無し、100rpm		PG/水 80/20	65.4	52.8	41.6	68.8	56.1	45.4
ブラインドーブレット、25rpm		PG/水 80/20	66.8	53.7	42.3	70.4	56.9	45.5
ブラインドーブレット、100rpm		PG/水 80/20	66	53	44	68.8	55.5	47.6
ブラインドーブレット、150rpm		PG/水 80/20	65.5	52.3	44.6	67.8	54.5	47.2
ブラインドーブレット、 40psi スクリュー 25rpm		PG/水 80/20	65.2	54	45.6	68.3	56.2	49.1
ブラインドーブレット、 40psi スクリュー 150rpm		PG/水 80/20	63.5	50.7	44.2	64.9	53.1	47.1

【 0 1 8 3 】

比較的大量の液体を吸収および保持する性能に加えて、良好な透過性もSAPにとっては重要な要素であり、これにより、液体を迅速に吸収する。従って、吸収性またはゲル体積に加え、有用なSAP粒子では、大きなゲル強度、すなわち、



液体を吸収した後もなお粒子が変形しない性質を備えている。さらに、SAP粒子が膨潤した場合、またはSAP粒子が液体の存在下ですでに膨潤して形成されたヒドロゲルの透過性または液体伝導性は、SAP粒子の実用にあたって非常に重要な特徴点である。吸収性ポリマーの透過性または液体伝導性の違いは、体液を取り込みそして分散する、との吸収製品の性能に直接影響を与える。

#### 【0184】

様々なタイプのSAP粒子が、ゲルブロック現象を発現する。「ゲルブロック」は、SAP粒子が湿潤して膨潤した時に生じるものであり、これはSAP粒子の内部への液体の浸入およびSAP粒子間への液体の浸入を阻害する。従って、SAP粒子内部の湿潤または吸収構造全体の湿潤は、非常に緩慢な拡散プロセスを経ることとなり、液体を完全に吸収するのに16時間程度を要する場合もある。実用面においては、これは、SAP粒子、ひいては、おしめのような吸収構造による液体の取り込みの速度が、液体の放出速度、特に、液体が噴き出る状態での放出速度に追いつかないことを意味している。従って、吸収構造内のSAP粒子が十分に飽和される以前、または「ゲルブロック状態」の粒子を通して残りの吸収構造内に液体が分散または浸入する以前に、吸収構造からの漏液が始まる。吸収した液体によってSAP粒子が膨潤した後に、SAP粒子が適度のゲル強度を持たず、そして、変形または拡散するような場合には、ゲルブロックは特に緊急を要する課題になりうる。

#### 【0185】

従って、SAP粒子は満足のゆくAUL値を有しているが、吸収構造内での高濃度で使用に耐えうる好適な透過性と液体伝導性は備えていない。高いAUL値を獲得するためには、SAP粒子から形成したヒドロゲルが、0.3psiの圧力を負荷した条件下で、顕著なゲルブロックが起こらない程度の最小透過性さえ具備しておればよい。単にゲルブロックを回避するために必要な透過性は、良好な液体伝導性を得るに必要な透過性よりも小さい。従って、ゲルブロックを回避し、かつ満足のゆくAUL値を有するSAPsは、液体の取り扱い易さの面において未だ不完全なものと言える。

#### 【0186】

従って、SAP粒子の塩水伝導性(SFC)値によって定義される、ヒドロゲル帯またはヒドロゲル層を形成するために液体で膨潤する際の透過性は、本願発明の多成分SAP粒子における重要な特徴点である。SFCでは、膨潤したSAPから形成したヒドロゲル層での体液輸送能力、つまり、SAPによる塩水の輸送能力を測定する。

比較的高いSFC値を有する物質として、木材パルプ繊維の含気ウェブがある。通常、(例えば、0.15 g/ccの密度を有する)木材パルプ繊維の含気ウェブでは、約 $200 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ 秒/g}$ のSFC値を有している。これに対して、通常のヒドロゲルで形成したSAPsでは、 $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ 秒/g}$ 以下のSFC値を示す。吸収構造にSAPが高濃度で存在し、そして、適用圧力下でヒドロゲルを形成するために膨潤せしめた場合には、ヒドロゲルの境界が接触し、そして、一般的には、SAP濃度の大きな領域にある開孔にヒドロゲルが結合する。このような状態になると、この領域での透過性または塩水伝導性は、一般的には、SAPのみから形成されたヒドロゲル帯での透過性または塩水伝導性を示す。これら膨潤した高濃度領域の透過性を、木材パルプ毛羽のような従来の取り込み/分散材と同等またはそれ以上のレベルにまで上げることで、吸収構造による液体の取り扱い易さが改善され、これにより、特に大量の液体を負荷した場合の漏液の頻度を低減できる。

#### 【0187】

このように、木材パルプ繊維の含気ウェブのSFC値と同等またはそれ以上のSFC値を有するSAP粒子を得ることが、特に望まれている。高濃度かつ局在したSAP粒子が吸収構造において効果的に用いられる場合に、このことは特に当てはまる。

SFC値が高いことは、通常の使用条件下における、得られたヒドロゲルによる体液の吸収性と保持性を示唆するものである。

#### 【0188】

本願発明の多成分SAP粒子のSFC値は、表10のデータに示したように、標準のポリ(AA)のSFC値からして、実質的な改善が認められた。SAP粒子のSFC値を決定する方法は、本願明細書に参考までに採り入れた、Goldmanらの米国特許第5,599,335号において説明されている。

【0189】

【表10A】

表 10							
	試料 1 <sup>26)</sup> (対照)	試料 2 <sup>27)</sup> (比較例)	試料 3 <sup>28)</sup>	試料 4 <sup>29)</sup>	試料 5 <sup>30)</sup>	試料 6 <sup>31)</sup>	試料 7 <sup>32)</sup>
時間 (分)	AUL 0.7psi	AUL 0.7psi	AUL 0.7psi	AUL 0.7psi	AUL 0.7psi	AUL 0.7psi	AUL 0.7psi
0	0	0	0	0	0	0	0
5	25.3	14.8	26	26.3	17.8	19.3	13.6
10	30.7	20.9	33.2	34.5	23.4	20.4	16.2
15	32.1	25.1	37.9	38.8	26.3	21	17.4
30	33.8	31.2	43.3	44.1	29.9	20.8	17.6
45	34.2	34.3	45.8	45.6	31.8	21.6	19.3
60	34.5	36.4	47.6	46.2	32.4	21.7	20.1
120	35.2	40	49.1	47.6	33.6	22.3	20.5
180	35.2	42.3	49.7	48	35.6	22.8	21.7
SFC <sup>33)</sup>	15	115	368	685	707	534	930

<sup>26)</sup> 標準の市販SAP、すなわち、イリノイ州のパラタインに所在のChemdal社のA2300として入手可能な、75%の中和度の中和したポリ(AA)。

<sup>27)</sup> 55重量%の未中和ポリ(ビニル)粒子と45重量%の未中和ポリ(AA)粒子との乾燥混合物を含む比較試料。

<sup>28)</sup> 実施例12に記載の方法に従って、キッチンエンイードミキサーを用いて調製した、55%の未中和ポリ(ビニル)と55%の未中和ポリ(AA)を含む本願発明の多成分SAP粒子。

<sup>29)</sup> 実施例12に記載の方法に従って調製した、55%の未中和ポリ(ビニル)と45%の未中和ポリ(AA)を含む本願発明の多成分SAP粒子。

【0190】

【表10B】

- 30) 実施例18に記載の方法に従って調製した、55%の未中和ポリ(ビニルピリジン)と45%の未中和ポリ(AA)を含む本願発明の多成分SAP粒子。
- 31) 実施例20に記載の方法に従って調製した、55%の未中和ポリ(ビニルピリジン)と45%の未中和ポリ(AA)を含む本願発明の多成分SAP粒子。
- 32) 実施例21に記載の方法に従って調製した、55%の未中和ポリ(ビニルピリジン)と45%の未中和ポリ(AA)を含む本願発明の多成分SAP粒子。
- 33)  $\times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ 秒/g}$ にて表記。

### 【0191】

表10にまとめたデータは、対照のSAPと比較用のSAP粒子の乾燥混合物との比較からして、本願発明の多成分粒子が、0.7psiでのAULとSFCに関して実質的な改善があったことを示している。従って、本願発明の多成分SAP粒子は、少なくとも約 $150 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ 秒/g}$ 、好ましくは約 $250 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ 秒/g}$ のSFC値を有する。

### 【0192】

本願発明の利点を最大限引き出すために、SFC値は約 $350 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ 秒/g}$ とし、また、 $1000 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ 秒/g}$ 以上の範囲とすることができる。

### 【0193】

本願発明の多成分SAP粒子は、粒子への液体の拡散および粒子間の液体の拡散においても優れている。図8は、55%の未中和ポリ(ビニルアミン)と45%の未中和ポリ(AA)からなる乾燥混合物、標準的な市販のポリ(AA)SAP、それに、本願発明の多成分SAPに関する、0.7psiでの負荷条件下性能(PUP)と時間との関係を表している。このPUP許容量試験は、AUL試験と似ているが、SAP粒子は要求に応じて液体を吸収する。このPUP試験は、SAP粒子の吸収性を見るためのものである。

#### 【0194】

これに対して、図8のグラフは、本願発明の多成分SAP粒子(すなわち、55/45の重量比率の未中和のポリ(ビニルアミン)/ポリ(AA)を、実施例12に記載の方法に従ってブラベンダー押し出し機を用いて調製し、かつ125℃で、1時間アニールした粒子)が、1時間後に実質的な吸収性を獲得し、また3時間後に本来の吸収性に至っていることを示している。このグラフでは、3時間後にあっても、乾燥混合物のPUP許容量は十分な吸収性に至っていなかった。このように、本願発明の多成分SAP粒子は、大量の液体を吸収および保持できる能力に加えて、従来のSAP製品または他のSAP製品よりも、液体の吸収が迅速で、かつ粒子への液体の拡散および粒子間への液体の拡散が良好であることが実証された。

#### 【0195】

さらに、図8は、標準のポリ(AA)が迅速に吸収性を獲得するのにもかかわらず、電解質含有液体の吸収性と保持性に遜色があることも示している。全般的に、図8は、本願発明の多成分SAPが、(a)改善された吸収性と保持性、それに、(b)改善された透過性と吸収特性の双方を発揮することを指し示すものである。かような結果は、当該技術分野にあっては新規で予期できない事項である。

#### 【0196】

図9には、80/20のPG/H<sub>2</sub>Oで表面コートし、125℃で、1時間加熱した粒子である以外は図8にて使用したものと同一の多成分SAP粒子での、改善された吸収性、保持性、透過性および吸収特性を改めて示す同様のグラフが描かれている。

#### 【0197】

図10と11は、本願発明の多成分SAP粒子に関する、改善された初期圧力負荷条

件下(PUP)容量率を表している。図10は、80/20のPG/H<sub>2</sub>Oで表面架橋した55/45の重量比率のポリ(ビニルアミン)とポリ(アクリル酸)を含む多成分SAP粒子、ポリ(ビニルアミン)とポリ(アクリル酸)の乾燥混合物、それに標準の中和した75%ポリ(AA)SAPとの間での、吸収性対(時間)<sup>1/2</sup>に関する相対初期PUP容量率を表している。図10のグラフは、曲線の初期勾配について良好な測定値を示しており、これは、初期PUP容量率の意味ある比較を行っているといえる。

#### 【0198】

図10のグラフは、キッチンエイド(KitchenAid)ミキサーを用いて調製した多成分SAP粒子の初期PUP容量率( $93.2 \text{ g/g/時間}^{1/2}$ )が、SAP粒子の乾燥混合物( $40.7 \text{ g/g/時間}^{1/2}$ )と標準のポリ(AA)( $40.1 \text{ g/g/時間}^{1/2}$ )と比較して、実質的に改善されていることを指し示している。図11には、ブラベンダー押し出し機を用いて調製し、かつ125°Cで、1時間アニールした多成分SAP粒子でも同様の結果、すなわち、 $104.2 \text{ g/g/時間}^{1/2}$ の初期PUP容量率が得られたことを示している。

#### 【0199】

従って、本願発明の多成分SAP粒子は、少なくとも $50 \text{ g/g/時間}^{1/2}$ 、好ましくは、少なくとも $50 \text{ g/g/時間}^{1/2}$ の初期PUP容量率を有する。本願発明の利点を最大限引き出すために、本願発明の多成分SAP粒子の初期PUP容量率は $90 \text{ g/g/時間}^{1/2}$ 以上とし、好ましくは、 $100 \text{ g/g/時間}^{1/2}$ 以上とする。

#### 【0200】

他の試験として、本願発明の多成分SAP粒子の自由膨潤速度(FSR)を、標準のポリ(AA)のFSR、それに、55/45の重量比率のポリ(ビニルアミン)/ポリ(アクリル酸)の乾燥粒子混合物のFSRと比較した。閉じ込め(lockup)試験としても知られているFRS試験は、当業者に周知のものである。

#### 【0201】

本願発明の多成分SAP粒子、すなわち、キッチンエイド(KitchenAid)ミキサーおよびブラベンダー押し出し機を用いて調製した55/45の重量比率の多成分SAP粒子は、それぞれ、0.49と0.48のFSR(g/g/秒)を示した。参考までに、乾燥混合物のFSRは0.10であり、また、標準の中和ポリ(AA)のFSRは0.32であった。従

って、本願発明の多成分SAP粒子は、0.35以上、好ましくは0.40以上、最も好ましくは0.45以上のFSRを有する。これらデータは、本願発明の多成分SAP粒子が、大量の電解質含有液体を迅速に吸収および保持する能力が改善がされていること、をさらに指し示すものである。

#### 【0202】

これら多成分SAP粒子は、改善されたSAP物質を得るために、第二の吸水性樹脂の粒子と一緒に混合することができる。この第二の吸水性樹脂として、酸性吸水性樹脂、塩基性吸水性樹脂、またはこれらの混合物が使用できる。このSAP物質は、約10～約90重量%、好ましくは約25～約85重量%の多成分SAP粒子と、約10～約90重量%、好ましくは約25～約85重量%の第二の吸水性樹脂の粒子を含む。さらに好ましくは、このSAP物質は、約30～約75重量%の多成分SAP粒子を含む。本願発明の利点を最大限引き出すために、このSAP物質は、約30～約75重量%の多成分SAP粒子を含む。この多成分SAP粒子は、前述したいかなる方法、例えば、押し出し、凝集または相互浸透性ポリマー網の方法で調製でき、そして、いかなる形状、例えば、顆粒状、繊維状、粉状または板状の形状に形成できる。

#### 【0203】

第二の吸水性樹脂として、多成分SAPの調製において使用した前出の酸性樹脂のいずれもが使用できる。この第二の吸水性樹脂、酸性樹脂または塩基性樹脂のいずれも、未中和(DN=0)、一部中和( $0 < \text{DN} < 100$ )または完全中和(DN=100)の形態とすることができる。第二樹脂として使用する好ましい酸性吸水性樹脂は、ポリアクリル酸、好ましくは一部中和したポリアクリル酸、例えば、DNが約50%のもの、そして好ましくは、約70%～約100%までのものである。第二の吸水性樹脂として、多成分SAPの調製において使用した前出の塩基性樹脂のいずれもが使用できる。第二樹脂として使用する好ましい塩基性吸水性樹脂は、ポリ(ビニルアミン)またはポリ(ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミド)である。酸性樹脂または塩基性樹脂の混合物も、第二の吸水性樹脂として使用できる。酸性樹脂と塩基性樹脂との混合物も、第二の吸水性樹脂として使用できる。

## 【0204】

多成分SAP粒子と第二の吸水性樹脂の粒子とを含むSAP物質によって実証された改善された吸収性をみるために、多成分SAP粒子と一部中和(DN=70)したポリアクリル酸(ポリ(AA))粒子との混合物を調製した。本明細書で以後使用する、ポリ(AA)(DN=70)は、約70%～約80%が中和された標準の市販のポリ(AA)を、また、ポリ(AA)(DN=0)は、未中和のポリ(AA)を指す。多成分SAP粒子でのポリ(ビニルアミン)/ポリ(AA)の重量比率は、45/55であった。得られたSAP物質に関して、先述した方法に従って、0.7psiの負荷条件下で人工尿を吸収する性能について試験した。その結果を、以下にまとめた。

## 【0205】

【表10C】

重量比率 <sup>1)</sup>	AUL 0.7psi (1時間)	AUL 0.7psi (3時間)	SFC ( $\times 10^{-1}$ cm <sup>3</sup> 秒/g)
100/0	26.7	27.1	14
75/25	30.2	30.7	26
50/50	36.7	37.7	72
25/75	40.8	42.6	189
0/100	43.0	46.4	787

<sup>1)</sup> 多成分SAP粒子に対する一部中和したポリ(AA)の重量比率。

## 【0206】

前掲の結果は、多成分SAP粒子と第二の吸水性樹脂の粒子との混合物を含むSAP



物質が、従来の一部中和したポリ(AA)からして全般にわたって、吸収性に改善が認められたことを示している。多成分SAPを欠いた酸性および塩基性吸水性樹脂の様々な混合物に関する、負荷条件下での、吸収性を示した以下の表11にまとめたデータと、前掲のデータとを比較することで、本願発明の改善効果はより明確になる。

【0207】

【表11】

表 11			
実施例	混合比率 <sup>a)</sup>	AUL 0.7psi (1時間)	AUL 0.7psi (3時間)
1 <sup>b)</sup>	75/25	27.1	28.9
1	50/50	30.9	33
1	25/75	35.9	40.2
2 <sup>b)</sup>	75/25	26.6	27.3
2	50/50	28.7	30.3
2	25/75	26.3	27.3
3 <sup>b)</sup>	75/25	25.3	26
3	50/50	21.3	22.8
3	25/75	15.7	16.4
4 <sup>c)</sup>	55/45	37	45.2

<sup>b)</sup> (a) 一部中和したポリ(AA) (DN=70) と (b) 55重量%のポリ(ビニルピリジン) と 45%のポリ(AA) (DN=0) との混合物を含む混合物；  
<sup>c)</sup> (a) 一部中和したポリ(AA) (DN=70) と (b) ポリ(ビニルピリジン) との混合物；  
<sup>d)</sup> (a) 一部中和したポリ(AA) (DN=70) と (b) ポリ(AA) (DN=0) との混合物；  
<sup>e)</sup> (a) ポリ(ビニルピリジン) と (b) ポリ(AA) (DN=0) との混合物；および  
<sup>f)</sup> 各混合物共に、(b)に対する(a)の重量比率。

【0208】

表12には、吸収性の実質的な改善を示している0.7psiでの他のAULデータと、多成分SAPの粒子を含む混合物でのSFCが記載されている。特に、表12に記載のデータは、多成分SAP粒子と第二の吸水性樹脂の粒子の混合物を含むSAP物質（すなわち、試料5～7）が、標準のポリ(AA)吸収性樹脂（すなわち、試料1）と吸

水性樹脂の乾燥混合物（すなわち、試料2と3）からして機能性に優れていることを示している。多成分SAP粒子と第二の吸水性樹脂の粒子の混合物も、多成分SAP粒子が100%を占める吸収材と比較しても、良好な性能が認められた。

【0209】

【表12】

表 12

時間 (分)	試料 1 (対照) <sup>20)</sup>	試料 2 (比較例) <sup>27)</sup>	試料 3 (比較例) <sup>34)</sup>	試料 4 <sup>23)</sup> (比較例)	試料 5 <sup>25)</sup>	試料 6 <sup>26)</sup>	試料 7 <sup>27)</sup>	試料 8 <sup>28)</sup>
0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	25.3	14.8	16.4	26	21.7	28.3	27.5	24.4
10	30.7	20.9	23.5	33.2	26.8	34.7	33.6	30.2
15	32.1	25.1	26.8	37.9	30.4	37.8	36.2	32.8
30	33.8	31.2	31.2	43.3	36.9	42.5	39.8	36.5
45	34.2	34.3	33.4	45.8	39.5	44.6	41.9	38.1
60	34.5	36.4	34.8	47.6	42.7	45.9	43.3	38.9
120	35.2	40.0	36.1	49.1	48.7	48.2	46.7	40.1
180	35.2	42.3	37.3	49.7	50.1	50.4	48.4	46.4
SFC	15	115	59	368	194	207	244	179

<sup>20)</sup> 25%のポリ(AA) (DN=70)、41.5%のポリ(ビニルアミン) および33.5%のポリ(AA) (DN=0)の乾燥混合物を含む比較試料；  
<sup>23)</sup> 実施例12に記載の方法に従って調製した、10%のポリ(ビニルアミン)、および55%のポリ(ビニルアミン)と45%のポリ(AA)を含む多成分SAPを含むSAP物質；  
<sup>25)</sup> 実施例12に記載の方法に従って調製した、10%のポリ(AA) (DN=0)、および55%のポリ(ビニルアミン)と45%のポリ(AA)を含む多成分SAPを含むSAP物質；  
<sup>27)</sup> 実施例12に記載の方法に従って調製した、11%のポリ(ビニルアミン)、9%のポリ(AA) (DN=0)、および55%のポリ(ビニルアミン)と45%のポリ(AA)を含む80%の多成分SAPを含むSAP物質；および  
<sup>28)</sup> 実施例12に記載の方法に従って調製した、25%のポリ(AA) (DN=70)、および55%のポリ(ビニルアミン)と48%のポリ(AA)を含む75%の多成分SAPを含む混合物。

## 【0210】

(a) 多成分SAP粒子と(b) 第二の吸水性樹脂の粒子を含むSAP物質での改善された吸収性をさらにみるために、図12には、ポリ(AA) (DN=70)と、45%のポリ(AA) (DN=0)内に分散した55%のポリ(ビニルアミン)を含む多成分SAPとの様々な組み

合わせに関する、負荷条件下および無負荷条件下での吸収性(g/g)のグラフが記載されている。図12で試験した中で多成分SAP粒子を利用した組み合わせは、ポリ(AA)(DN=70)、ポリ(AA)(DN=0)およびポリ(ビニルアミン)粒子の混合物を利用した図13で試験した組み合わせよりも、機能性に優れていた。

#### 【0211】

図14～17には、様々なSAP物質と乾燥混合物に関する吸収性(g/g)と時間との関係を記載している。図14には、ポリ(AA)(DN=70)、ポリ(ビニルアミン)およびポリ(AA)(DN=0)の乾燥混合物に関する吸収性が描かれている。図14に記載の結果は、80%の多成分SAP、11%のポリ(ビニルアミン)および9%のポリ(AA)(DN=70)を含むSAP物質の吸収性に関して図15にまとめた結果よりも、劣るものであった。図16と17には、90%の多成分SAPと10%のポリ(ビニルアミン)の混合物(図16)と、90%の多成分SAPと10%のポリ(AA)(DN=0)の混合物(図17)に関する改善された吸収性が描かれている。

#### 【0212】

図18と19には、本願発明の超吸収性物質が、良好な液体吸収性と保持性に加えて、良好な透過性と吸収特性をも兼ね備えていることを示している。図18と19のグラフには、75重量%のポリ(AA)(DN=70)粒子と25重量%の多成分SAP粒子(55/45の重量比率のポリ(ビニルアミン)/ポリ(AA)(DN=0))を超吸収性物質の実用性について記載されている。この超吸収性物質は、 $34.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$ のSFC値を有していた。図18には、0.7psiでのPUPと時間との関係が描かれている。図18には、本願発明の超吸収性物質では、実質的に1時間後には、最高吸収容量(24.02g/g)に到達することが実証されている。3時間後の吸収容量は、24.74g/gであった。16時間後の吸収容量は、26.90g/gであった。

#### 【0213】

前出のデータは、本願発明のSAP物質が、 $15 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、通常は、 $20 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上のSFCを有していることを示している。好ましい実施態様では、約 $30 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、例えば、約 $800 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$ までのSFCを有している。具体的には、25%の多成分SAP粒子と75%のポリ(AA)粒子(DN=70)を含むSAP物質でのSFCは、 $34.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ である。75%の多成分SAP粒子と25%の

ポリ(AA)粒子(DN=70)を含むSAP物質でのSFCは、 $189\text{cm}^3/\text{g}$ である。

#### 【0214】

図19には、本願発明のSAP物質での、4時間にわたる、吸収性に関する初期PUP容量率と(時間)<sup>1/2</sup>との関係を示している。図19のグラフは、この超吸収性物質に関して、 $45.5\text{g/g}$  1時間<sup>1/2</sup>という、改善された初期PUP容量率を実証している。

標準のポリ(AA)(DN=70)は、 $40.7\text{g/g}$  1時間<sup>1/2</sup>の初期PUP容量率を有している。

#### 【0215】

本願発明の多成分SAP粒子およびこの多成分SAP粒子を含む超吸収性物質において、(a)液体を迅速に吸収する性能が改善されていること、(b)液体分散速度が優れていること、そして、(c)液体を吸収および保持する性能が改善されていることをさらに例証するために、本願発明の多成分SAP粒子を含んだ実験用おしめ芯材を調製し、従来のSAPを使った実験用おしめ芯材と市販のおしめと比較した。

具体的には、以下のおしめ用の芯材を調製した。

芯材A—100%ポリ(AA)(DN=70)。

芯材B—100%多成分SAP粒子、すなわち、55%重量%のポリ(ビニルアミン)と45%重量%のポリ(AA)(DN=0)を含む多成分SAP粒子。

芯材C—16.5%重量%の多成分SAP粒子(芯材Bのもの)、33.5%重量%のポリ(AA)(DN=70)および50%重量%の毛羽パルプ。

芯材D—23.3%重量%の多成分SAP粒子(芯材Bのもの)、46.7%重量%のポリ(AA)(DN=70)および30%重量%の毛羽パルプ。

芯材E—33.5%重量%の多成分SAP粒子(芯材Bのもの)、16.5%重量%のポリ(AA)(DN=70)および50%重量%の毛羽パルプ。

芯材F—46.7%重量%の多成分SAP粒子(芯材Bのもの)、23.5%重量%のポリ(AA)(DN=70)および30%重量%の毛羽パルプ。

芯材G1—27.5%重量%のポリ(ビニルアミン)、22.5%重量%のポリ(AA)(DN=0)および50%重量%の毛羽パルプ。

芯材G2—多成分SAPが500ppmのEGDGEで表面架橋した以外は、芯材G1と同じ。

芯材H1—38.5重量%のポリ(ビニルアミン)、31.5重量%のポリ(AA)(DN=0)および30重量%の毛羽パルプ。

芯材H2—多成分SAPが500ppmのEGDGEで表面架橋した以外は、芯材H1と同じ。

#### 【0216】

芯材AとBは、「無パルプ」芯材と呼ばれており、SAPを100%含む芯材である。

通常、市販のおしめは、液体の迅速な吸収性を得るために、45重量%～60重量%のパルプを含んでいる。SAP単独として、または超吸収性物質の成分として、本願発明の多成分SAP粒子を含む芯材を具備したおしめによる、改善された透過性と吸収特性、それに改善された液体吸収性と保持性をみるために、おしめ用芯材A～H2を互いに比較を行い、さらに、他の実験用おしめ芯材と市販のおしめとも比較した。

#### 【0217】

一般に、現在のおしめは、装着者の肌に接触する不織素材から作成した正面シート、正面シートの下側（つまり、装着者の肌とは反対側）に置かれた取得層、取得層の下側に置かれた芯材、そして、芯材の下側に置かれた背面シートからなる。この構造は、当該業界では周知のものである。好適な実施態様では、本願発明のおしめは、必須的に、正面シート、芯材および背面シートからなるものであり、つまり、取得層は存在しない。後述するように、本願発明の多成分SAP粒子または超吸収性物質による改善点は、使い捨ておしめから取得層を省くことを可能にする。高価な取得層が省け、おしめを薄くかつ軽量にし、そして、吸収性に悪影響が及ばないことは、当該技術分野においては新規かつ予想だにできない事項である。

#### 【0218】

芯材A～H2および本明細書で実験用おしめ芯材と称する芯材は、後述する従来の実験室的手順によって調製した。

#### 【0219】

二室真空システムを含む実験室用芯材形成ユニットは、12cm×21cmのおしめ用芯材を得るための含気毛羽パルプ吸収剤複合マトリックスを形成する。この芯

材形成ユニットは、実験室用変速モーターに接続したローラーブラシ、ブラシの極近傍に置かれた繊維分散用スクリーン、調節可能なダンパーに装着した形成用スクリーン、それに、一定かつ継続的に8～15インチの水圧に相当する負圧を供給する真空システムを含む。

#### 【0220】

芯材形成ユニットは、調節可能な取り込みスライドから得た繊維状および顆粒状物質が、回転ブラシと分散スクリーンを介して、形成スクリーンに直接に運ばれるように真空が作用する構成で具備されている。真空で排出された空気は、形成スライドの取り込み口を介して再循環され、これにより、運転システムの温度と湿度が制御される。

#### 【0221】

芯材を形成する際に、上部チャンバーのブラシローラーに、所望量の脱繊維化毛羽パルプの小片を均等に分配した。下部チャンバーには、方形のティッシュまやは正面シート(21cm×12cm)が、形成用スクリーン上に置かれている。たいの芯材に関しては、スライド式上部チャンバー用の蓋が、約1/2インチの隙間を開けて部分的に閉じられている。均質なパルプ/SAP芯材の場合、ブラシが回転した直後に、上部チャンバーの隙間からSAPを散き入れる。均質な分布を得るために、モーターを駆動させる前に、少量のSAPが毛羽に添加される。残りのSAPを導入するのに要する時間は、使用した毛羽パルプの量によって変化する。繊維と吸収性ポリマー物質が沈殿した後に、モーターを止め、下部チャンバーから実験的芯材を含んだダンパーユニットを外した。次に、圧縮していない芯材を、ポリマーフィルムから作成した背面シート上に置き、これを圧縮ユニットに送る。この時点で、他の方形ティッシュと不織のカバーストックを、芯材の上面に置いた。吸収性芯材を、所定の時間、通常は5分間かけて、液圧プレスで、約5,000psi～約10,000psi、通常は7,000psiの圧力を負荷して所望の密度のものを得る。5分後に、実験的に作成した吸収性芯材を、プレス機から外し、計量し、そして、厚みの計測を行った。

#### 【0222】

芯材A～H2、それに他の実験用おしめ芯材と市販のおしめに関して、0.7psiの

負荷条件下での再湿潤、液体取得時間および液体取得速度について試験した。

以下に記載したものは、おしめのような衛生用品での液体取得性および負荷条件下での再湿潤性を決定するための手順である。 これら試験にて、0.7psiの負荷条件下で3～5回に分けて液体が適用された衛生用品による、0.9重量%の塩水の吸収速度と液体保持性がみられる。

### 【0223】

#### 装 置

100mlの分液漏斗、すなわち、7ml/秒または同等の流速で流れるよう設計された分液漏斗；

3.642kgの円形の重り（0.7psi）、すなわち、直径10cmで、重りの中心に内径2.38cmのパスペックス製線量管を具備した重り；

VWR サイエнтиフィック (VWR Scientific) の9cm濾紙または同等の物；

2.5kgの円形の重り（0.7psi）—直径8cm；

デジタルタイマー；

電子秤（0.01gの精度）；

ストップウォッチ。

### 【0224】

#### 手 順

#### 1. 調 製

- (a) 試験する衛生用品、例えば、おしめの重量(g)を記録する；
- (b) 作業台の上に衛生用品を拡げて置く、例えば、弾性部品を外したり、および／または衛生用品の端部をテープで作業台上に張り付けるなどして、作業台の上に衛生用品を拡げて置く；
- (c) 3.64kgの円形の重りを衛生用品上に置き、液体適用箇所（つまり、重りの中心から5cm前方）にパスペックス製線量管の開口部を位置させる。

#### 2. 1回目の試行と再湿潤試験

- (a) 0.9%の塩化ナトリウム溶液（すなわち、脱イオン水または蒸留水で溶解した0.9重量%の塩化ナトリウム）の100mlを分液漏斗で計量する。 重りに設けたパスペックス製の管に7ml/秒の流速で塩化ナトリウム溶液を流し込み、



そして、タイマーを即座に始動させた。 パースペックス製の管の底にある衛生用品の表面からすべての塩化ナトリウム溶液が完全に消失した時点で、タイマーを止める。 この時間を、初期取得時間（秒）として記録する。

(b) 10分経過後に重りをどけて、再湿潤試験のための手順を実施する。

【0225】

(i) 10枚の濾紙を計量し、この数値（乾燥重量）を記録する。

【0226】

(ii) 衛生用品の液体適用箇所に濾紙を置く。 タイマーを2分にセットする。

【0227】

2.5kgの重りを濾紙上に置き、即座にタイマーを始動させた。

【0228】

(iii) 2分経過後に重りをどけて、濾紙の重量（湿潤重量）を再計量する。

【0229】

湿潤重量から濾紙の乾燥重量を差し引き、得られた数値が再湿潤値である。

【0230】

この数値を、初期再湿潤値(g)として記録する。

### 3. 2回目の試行と再湿潤試験

(a) 前出の位置と同じ衛生用品上の位置の裏側に3.64kgの重りを置く。 50mlの塩化ナトリウム溶液を用いて工程2aを繰り返し（吸収時間を第二の取得時間として記録する）、また、20個の濾紙を用いて工程2b(i)～(iii)を繰り返す（再湿潤値を第二の再湿潤値として記録する）。

### 4. 3回目と追加の試行と再湿潤試験

(a) 前出の位置と同じおしめ上の位置の裏側に負荷をかける。 50mlの塩化ナトリウム溶液を用いて工程2aを繰り返し（吸収時間を第三の取得時間として記録する）、また、30個の濾紙を用いて工程2b(i)～(iii)を繰り返す（再湿潤値を第三の再湿潤値として記録する）。

【0231】

以下の図20～29には、本願発明の多成分SAP粒子または超吸収性物質を含んだ改善されたおしめについて記載されている。

#### 【0232】

図20には、芯材AとBを利用したおしめ、50%の多成分SAPと50%の毛羽を含む芯材（芯材N）を利用したおしめ、50%のポリ（AA）（DN=70）と50%の毛羽を含む比較用芯材（芯材I）を利用したおしめ、SAPを不使用である以外は芯材Iと同一の芯材（芯材J）を利用したおしめ、および、芯材Jの2倍量の毛羽を含む以外は芯材Jと同一の芯材（芯材K）を利用したおしめに関して、0.7psiの負荷条件下での、0.9%塩水の供試回数と取得時間との関係を示したグラフが描かれている。図20において、芯材BとNが、本願発明の芯材である。芯材A、I、JおよびKは比較用の芯材である。

#### 【0233】

芯材BとNは、0.7psiの負荷条件下にて、0.9%塩水を取得する性能に優れていた。芯材JとKは、塩水の取得が緩慢で、特に、再湿潤中において顕著であった。芯材Iは、50%のSAPを含む標準的な芯材であり、芯材BとCよりも取得時間が長かった。芯材Aに関する取得時間は、三回目の供試以降は取得速度が非常に遅いため測定することができなかった。

#### 【0234】

図21には、芯材IとNおよび様々な市販のおしめに関する、0.7psiの負荷条件下での、取得時間が示されている。図21では、本願発明の芯材である芯材Nが、0.7psiの負荷条件下での、0.9%塩水の取得時間に関して、比較用の実験的芯材（芯材I）と市販のおしめからして非常に優れたものであった。図22には、本願発明の芯材、すなわち、芯材Nが、0.7psiにて、ポリ（AA）（DN=70）を含む比較用の実験的芯材および市販のおしめよりも取得速度が大きい（すなわち、最初の100mlの0.9%塩水の供試と後続の4回の50mlの0.9%塩水の供試において、2ml/秒以上の取得速度である）ことを示している。

#### 【0235】

図23には、芯材B、DおよびF、70%のポリ（AA）（DN=70）と30%の毛羽を含む比較用芯材（芯材L）、そして、70%の多成分SAP粒子と30%の毛羽を含む芯材

(芯材M)に関する取得時間が示されている。本願発明の芯材B、D、FおよびMでは、取得時間に関して、芯材Lよりも非常に優れていた。芯材Lは、取得時間が非常に長かったため、5回目の供試については試験は行わなかった。

#### 【0236】

図24では、同様にして、芯材C、E、IおよびNを比較した。すべての芯材が50%のSAPを含んでおり、本願発明の芯材C、EおよびNは、性能面で芯材Iを圧倒していた。図25には、70%のSAPを含む芯材に関する同様のグラフが描かれている。芯材D、EおよびMは、取得時間の観点からして、比較用芯材Lよりも非常に優れていた。

#### 【0237】

図26～29には、取得時間と取得速度に関するグラフが描かれており、70%のSAPを利用した芯材（図26および27）と50%のSAPを利用した芯材（図28および29）の双方、つまり本願発明の芯材である芯材G1、G2、H1、H2、MおよびNが、比較用の芯材IとLよりも性能面で優れていることを示している。

#### 【0238】

全体として、図20～29に記載のデータは、従来の芯材が供試回数の増大に伴って取得時間が長くなるのに対し、本願発明のおしめ用芯材では、5回にわたる供試を行った後でも、取得時間が均一、実質的に一定で、あるいは、驚くべきことに短縮され得ることを実証している。このデータは、供試回数が増えても、予期せぬ迅速な取得速度を呈すること、すなわち、先行する供試時の取得速度よりも後続の供試時の取得速度が大きくなることを示している。従来の芯材では供試回数が増えるに従い取得速度が小さくなるため、かような試験結果は予期できないものである。従って、本願発明の芯材は、第一の取得速度よりも多くとも20%、通常で1～20%遅い第二の取得速度、あるいは第一の取得速度と同等またはこれよりも早い第二の取得速度を呈する。これら改善された性能に関する実用試験結果は、たとえ取得層が無くとも、液体噴出時や再湿润の際の漏液防止性能が非常に改善された芯材を指し示すものである。

#### 【0239】

芯材に現在利用されている標準のポリ(AA) (DN=70)の全部を、本願発明の多成

分SAP粒子と置換するか、あるいは本願発明の超吸収性物質（すなわち、多成分SAP粒子とポリ(AA) (DN=70)のような第二の吸水性樹脂を含む組成物）と置換すれば、吸収特性と保持性の双方に関して、液体吸収性が顕著に改善されることも、これらデータは示している。

#### 【0240】

本願発明の芯材によって実証された改善された結果は、芯材の厚みの軽薄化を許容するものである。通常は、液体の吸収を迅速ならしめ、一方でゲルブロックのような問題を回避するために、芯材は50%以上の毛羽またはパルプを含んでいる。多成分SAP粒子を含む本願発明の芯材は、ゲルブロックのような弊害を回避するに十分な速さで液体を取得するので、芯材に用いる毛羽またはパルプの量を減らしたり、それらを不要にすることができる。低密度の毛羽の使用量が減ることで、芯材の厚みが小さくなり、それにより、薄層のおしめが得られる。

#### 【0241】

従って、本願発明の芯材は、少なくとも50%のSAP、好ましくは少なくとも75%のSAP、そして、100%までのSAPを含むことができる。様々な実施態様において、毛羽やパルプはもはや必要ではなく、また所望されていない。各事例において、本願発明の芯材でのSAPは、SAPの約15%~100%の量の多成分SAP粒子を含むことができる。残りのSAPは、塩基性または酸性樹脂のいずれかの第二の吸水性樹脂とすることができる。好ましくは、第二の吸水性樹脂は中和されないが、100%までの中和度をもたすことができる。この多成分SAP粒子は、おしめ用芯材への導入のために、第二の吸水性樹脂と共に混合することができる。あるいは、おしめ芯材に、多成分SAP粒子の領域と第二の吸水性樹脂の領域を設けることもできる。

#### 【0242】

薄型のおしめに加えて、本願発明の芯材によれば、おしめから取得層を除外することも可能ならしめる。通常、おしめでの取得層は、不織素材または繊維素材から構成されており、液体の初期吸収を助ける空孔度の高い「嵩張り」を持っている。本願発明の芯材は、取得層を不要にするに十分な速度で、液体を取得する。

## 【0243】

本願発明の趣旨と範囲から逸脱することなく、これまで説明してきた本願発明に多くの修正と変更が加え得ることは明らかであり、よって、添付した特許請求の範囲の欄に記載した限定のみが付加されるべきである。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 第二樹脂の連続相内に分散した第一樹脂の微小領域を含んだ吸水性粒子の概略図である。

【図2】 第一樹脂の微小領域とその粒子内に分散した第二樹脂の微小領域とを含んだ吸水性粒子の概略図である。

【図3】 (A)および(B)は、第二樹脂の層によって囲まれた核となる第一樹脂の小核領域を有する吸水性粒子の概略図である。

【図4】 (A)～(D)は、第二樹脂の微小領域と接触している第一樹脂の微小領域を有する吸水性粒子の概略図である。

【図5】 (A)および(B)は、第一樹脂と第二樹脂との相互浸透網を有する吸水性粒子の概略図である。

【図6】 吸収度（1gの多成分SAP粒子当たりの人工尿のグラム数）と1時間のアニーリング工程でのアニール温度との関係を表した図である。

【図7】 吸収度（1gの多成分SAP粒子当たりの人工尿のグラム数）と125℃で実施したアニーリング工程の時間との関係を表した図である。

【図8】 本願発明のSAP粒子と従来のSAPsに関する、0.7psiでのPUP(g/g)と時間（時間数）との関係を表した図である。

【図9】 本願発明のSAP粒子と従来のSAPsに関する、0.7psiでのPUP(g/g)と時間（時間数）との関係を表した図である。

【図10】 本願発明のSAP粒子と従来のSAPsに関する、初期圧力負荷条件下(PUP)容量と $t^{1/2}$ との関係を表した図である。

【図11】 本願発明のSAP粒子と従来のSAPsに関する、初期圧力負荷条件下(PUP)容量と $t^{1/2}$ との関係を表した図である。

【図12】 多成分SAP粒子とポリ(AA)(DN=70)の粒子からなる混合物でのポリ(AA)の重量%と吸収性(g/g)との関係を表した図である。

【図13】 ポリ(AA) (DN=70)の粒子、ポリ(AA) (DN=0)の粒子、およびポリ(ビニルアミン)の粒子からなる混合物でのポリ(AA) (DN=70)の重量%と吸収性(g/g)との関係を表した図である。

【図14】 超吸収性粒子の混合物に関する吸収性(g/g)と時間(分)との関係を表した図である。

【図15】 超吸収性粒子の混合物に関する吸収性(g/g)と時間(分)との関係を表した図である。

【図16】 超吸収性粒子の混合物に関する吸収性(g/g)と時間(分)との関係を表した図である。

【図17】 超吸収性粒子の混合物に関する吸収性(g/g)と時間(分)との関係を表した図である。

【図18】 25重量%の多成分SAP粒子と75重量%のポリ(AA) (DN=70)からなる超吸収性物質に関する、吸収性(g/g)と時間(分)との関係を表した図である。

【図19】 25重量%の多成分SAP粒子と75重量%のポリ(AA) (DN=70)からなる超吸収性物質に関する、最初のPUP容量と $t^{1/2}$ との関係を表した図である。

【図20】 0.7psiの負荷条件下で実験的に調製した一連のおむつの芯材に関する、取得時間(分)と供試回数との関係を表した図である。

【図21】 0.7psiの負荷条件下で実験的に調製した一連のおむつの芯材に関する、取得時間(分)と供試回数との関係を表した図である。

【図22】 0.7psiの負荷条件下で実験的に調製した一連のおむつの芯材に関する、取得速度と供試回数との関係を表した図である。

【図23】 0.7psiの負荷条件下で実験的に調製した一連のおむつの芯材に関する、取得時間(分)と供試回数との関係を表した図である。

【図24】 0.7psiの負荷条件下で実験的に調製した一連のおむつの芯材に関する、取得時間(分)と供試回数との関係を表した図である。

【図25】 0.7psiの負荷条件下で実験的に調製した一連のおむつの芯材に関する、取得時間(分)と供試回数との関係を表した図である。

【図26】 0.7psiの負荷条件下で実験的に調製した一連のおむつの芯材に

関する、取得時間（分）と供試回数との関係を表した図である。

【図27】 0.7psiの負荷条件下で実験的に調製した一連のおむつの芯材に関する、取得速度と供試回数との関係を表した図である。

【図28】 0.7psiの負荷条件下で実験的に調製した一連のおむつの芯材に関する、取得時間（分）と供試回数との関係を表した図である。

【図29】 0.7psiの負荷条件下で実験的に調製した一連のおむつの芯材に関する、取得速度と供試回数との関係を表した図である。

【符号の説明】

10、20、30、40、50、60、70、80……SAP粒子

12……第二樹脂（連続相）

14……微小領域

22……酸性樹脂

24……塩基性樹脂

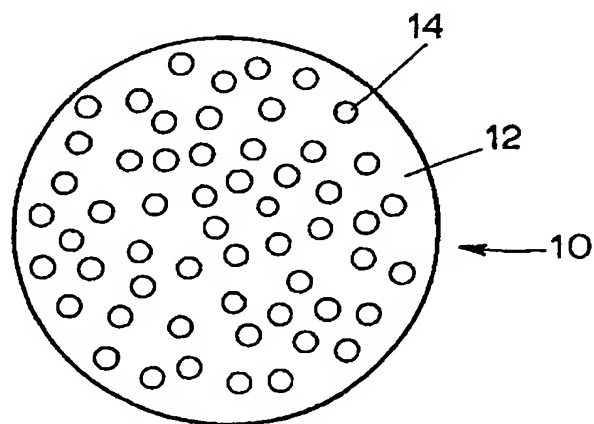
32、42……核

34、44、46……殻

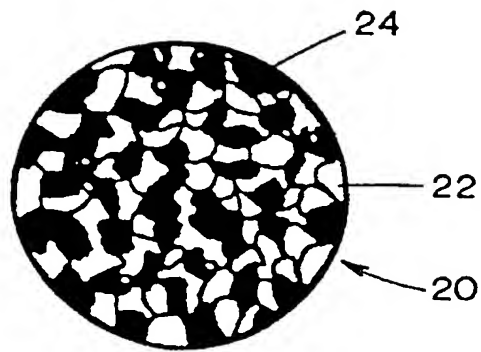
52、62、72、82……酸性吸水性樹脂

54、64、74、84……塩基性吸水性樹脂

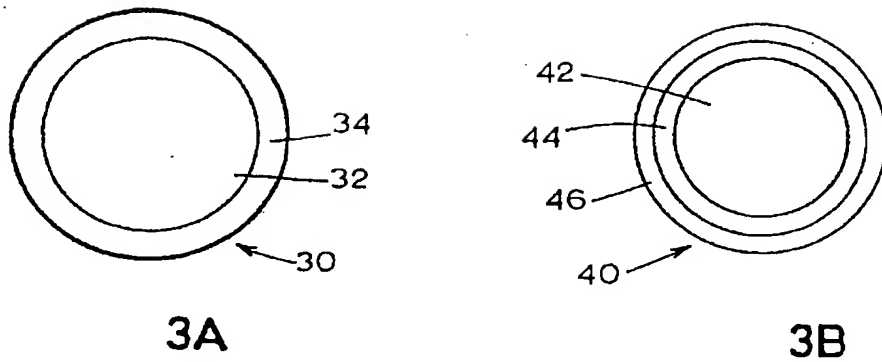
【図1】



【図2】

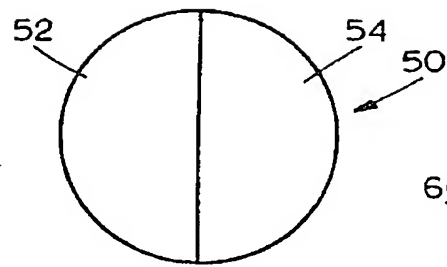
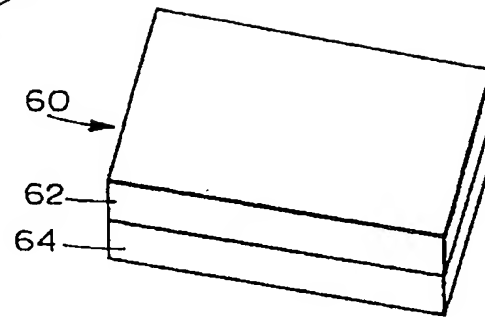
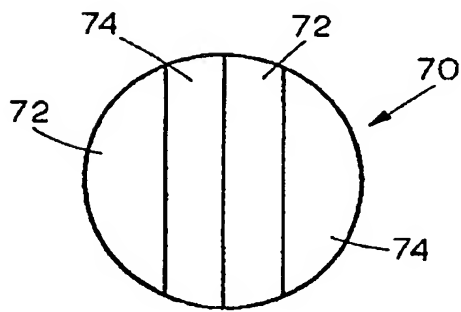
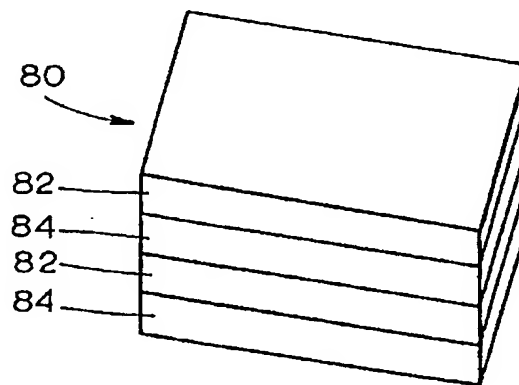


【図3】

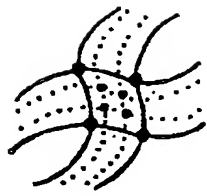




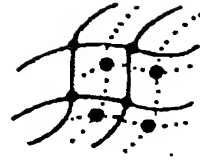
【図4】

**4A****4B****4C****4D**

【図 5】

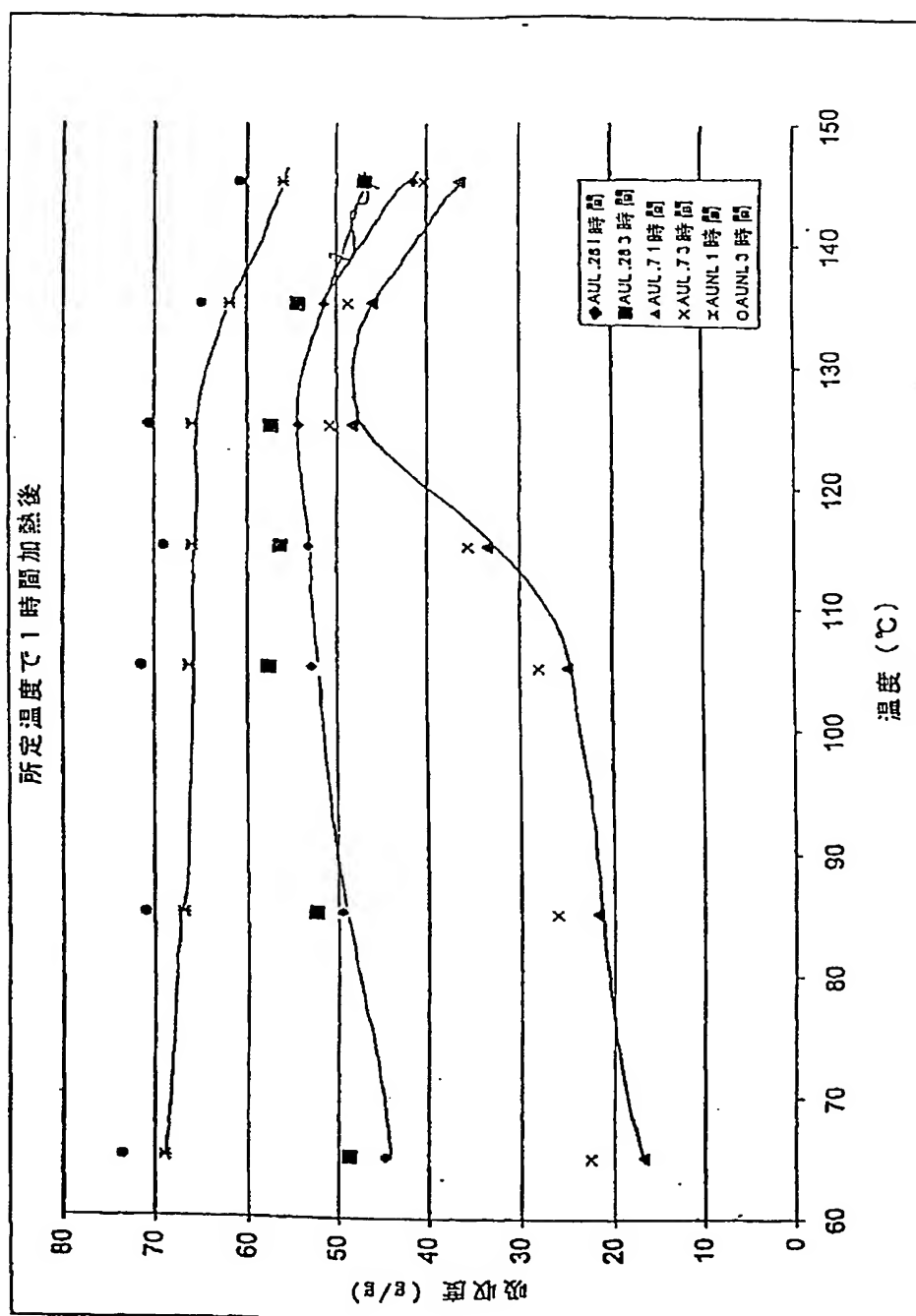


5A

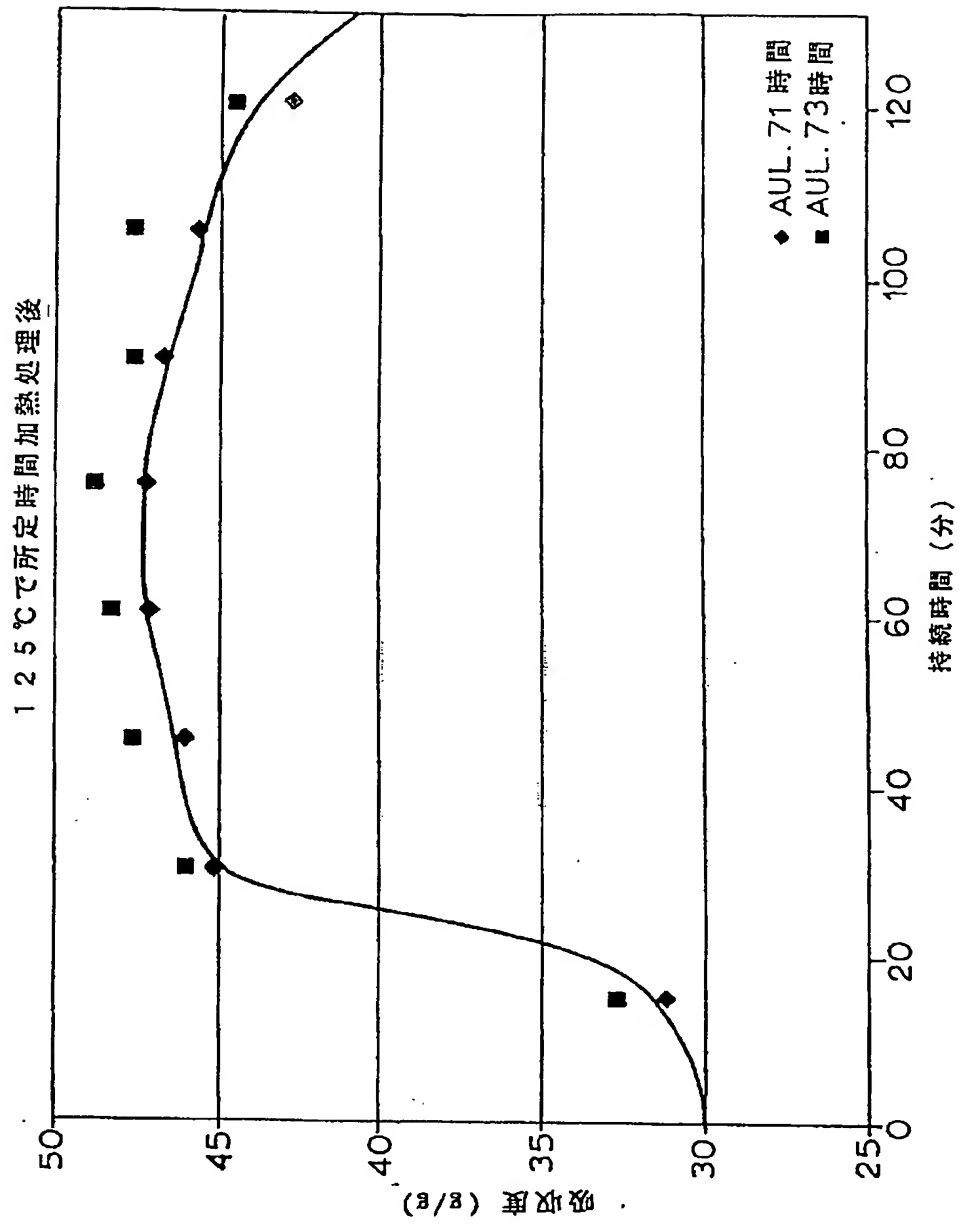


5B

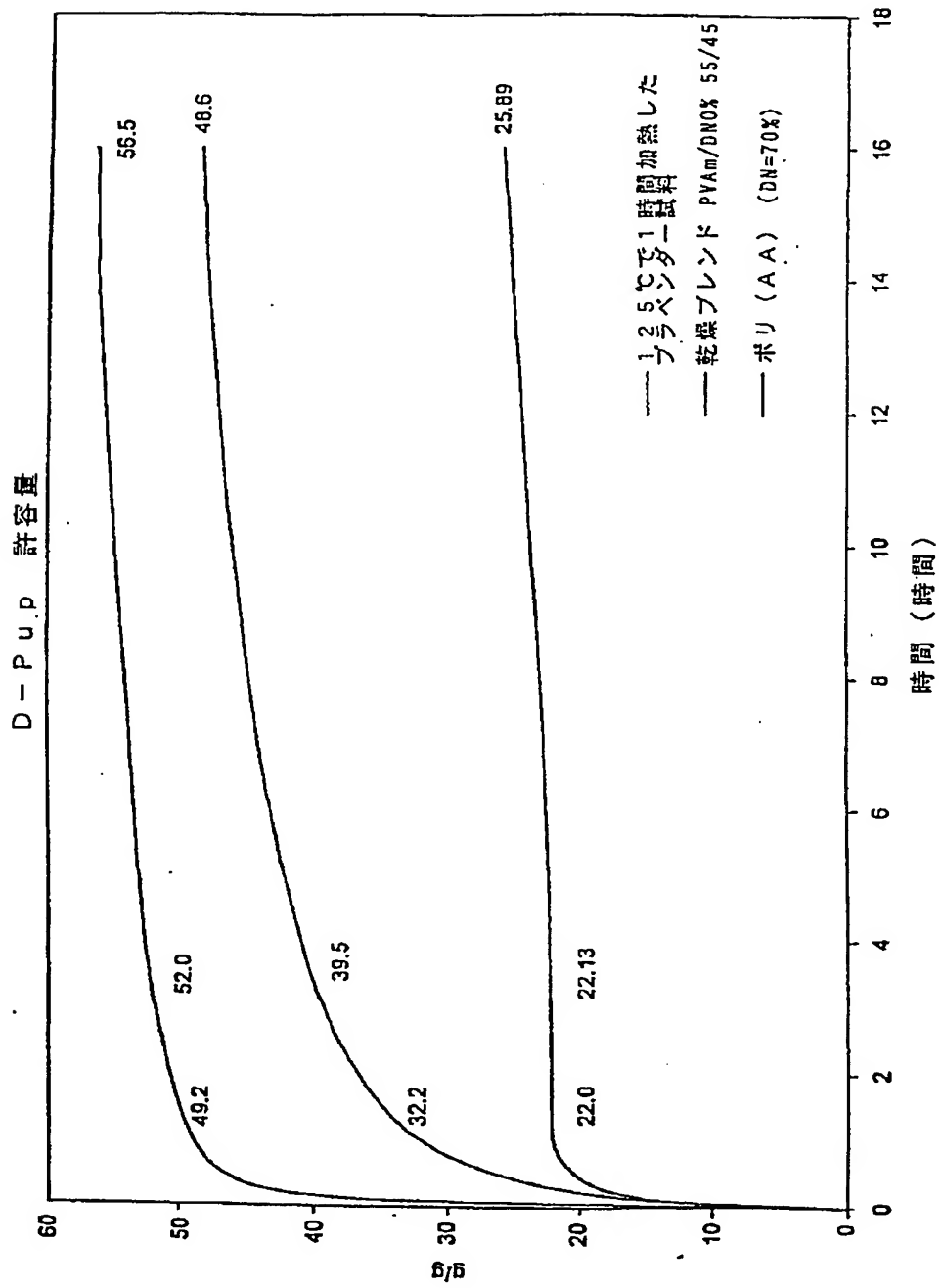
【図6】



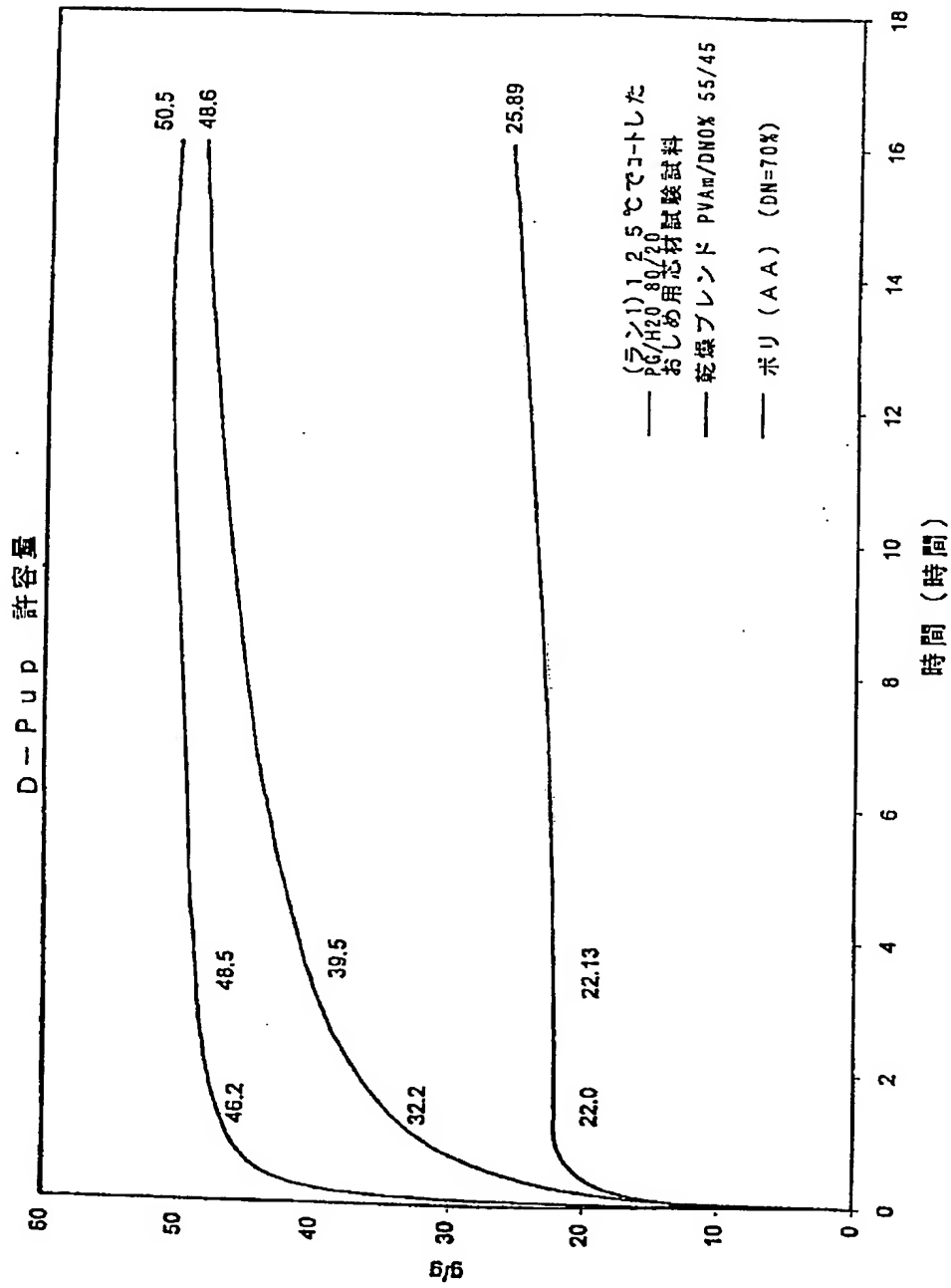
【図7】



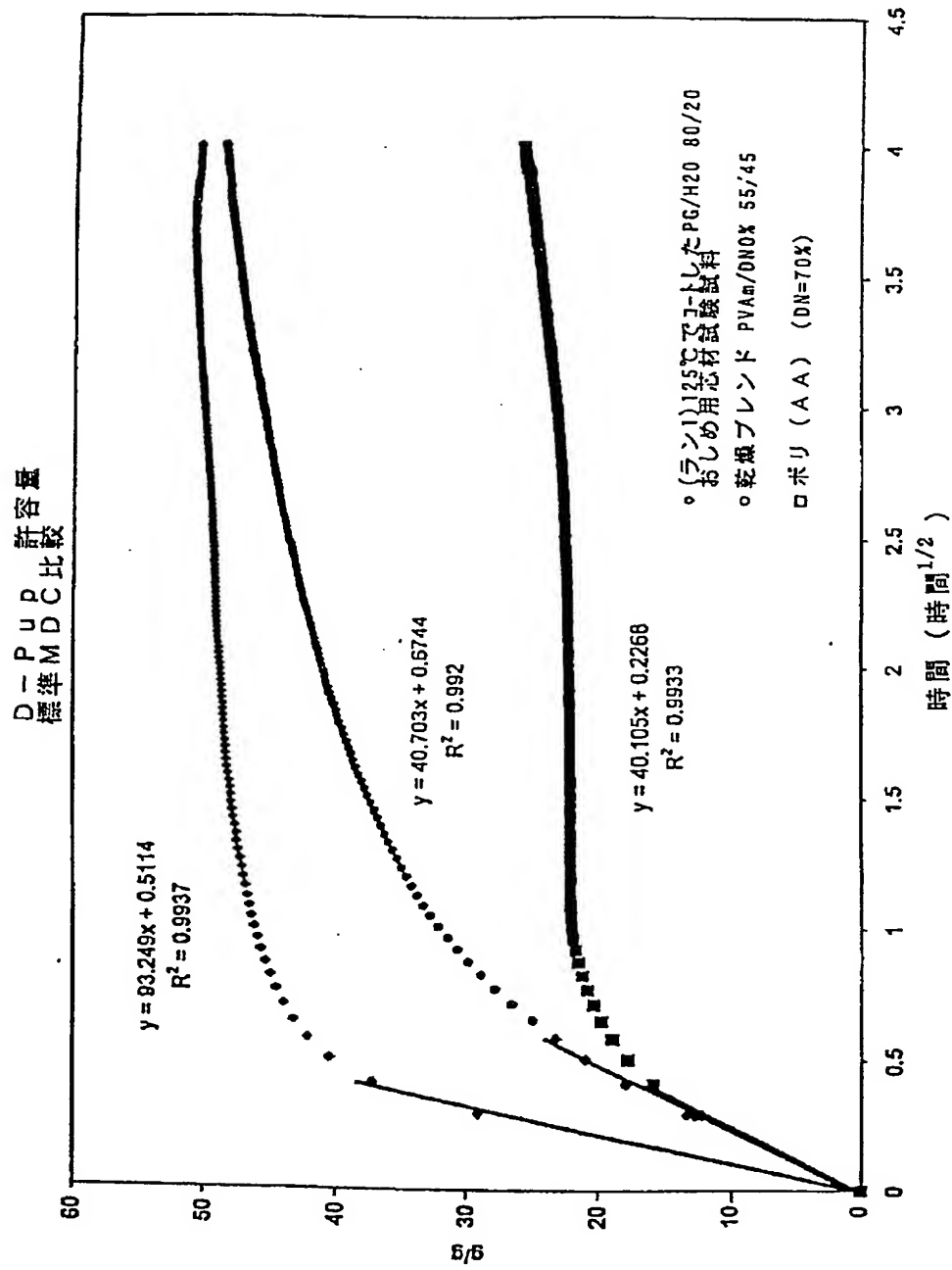
【図8】



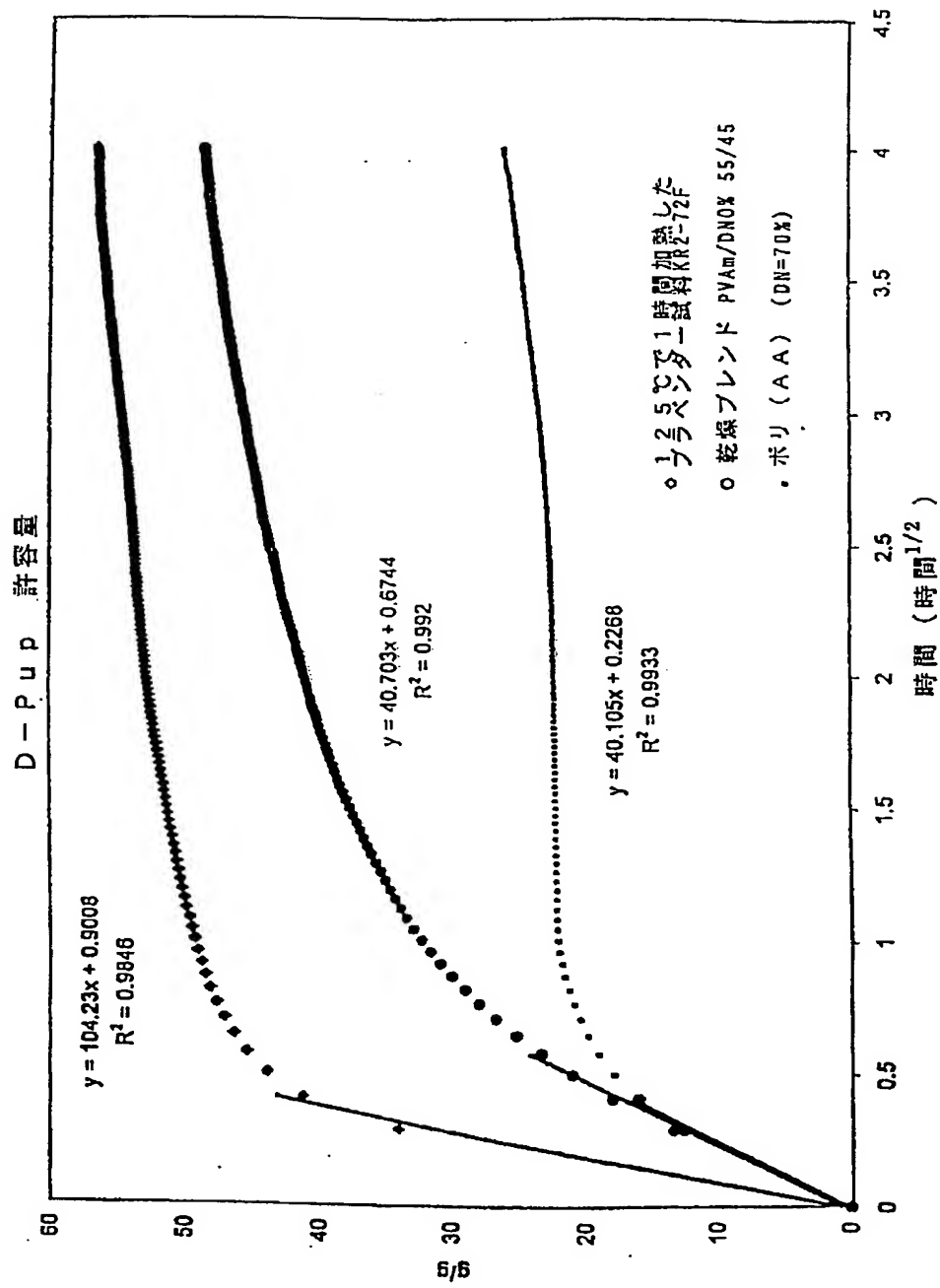
【図9】



【図10】

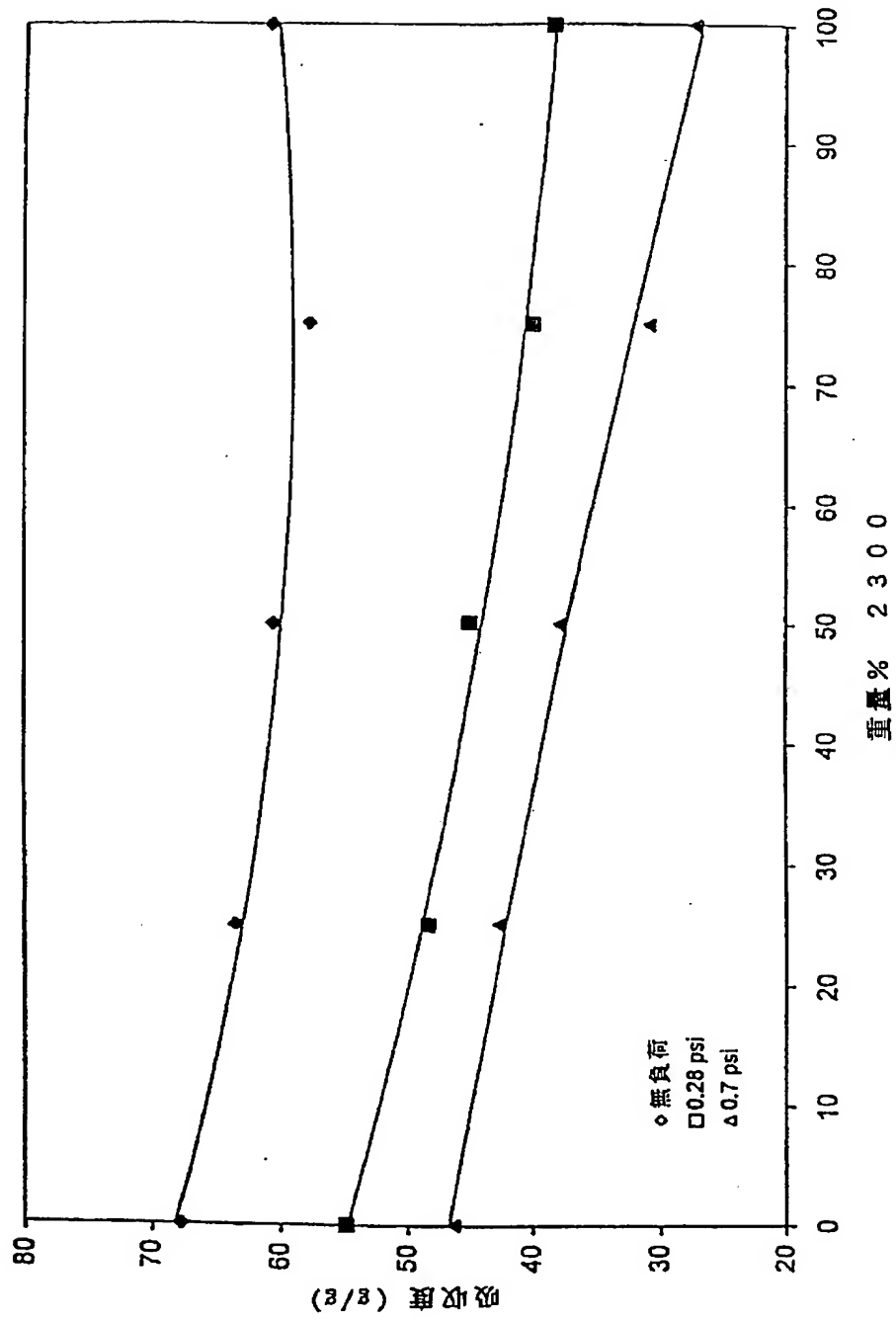


【図11】

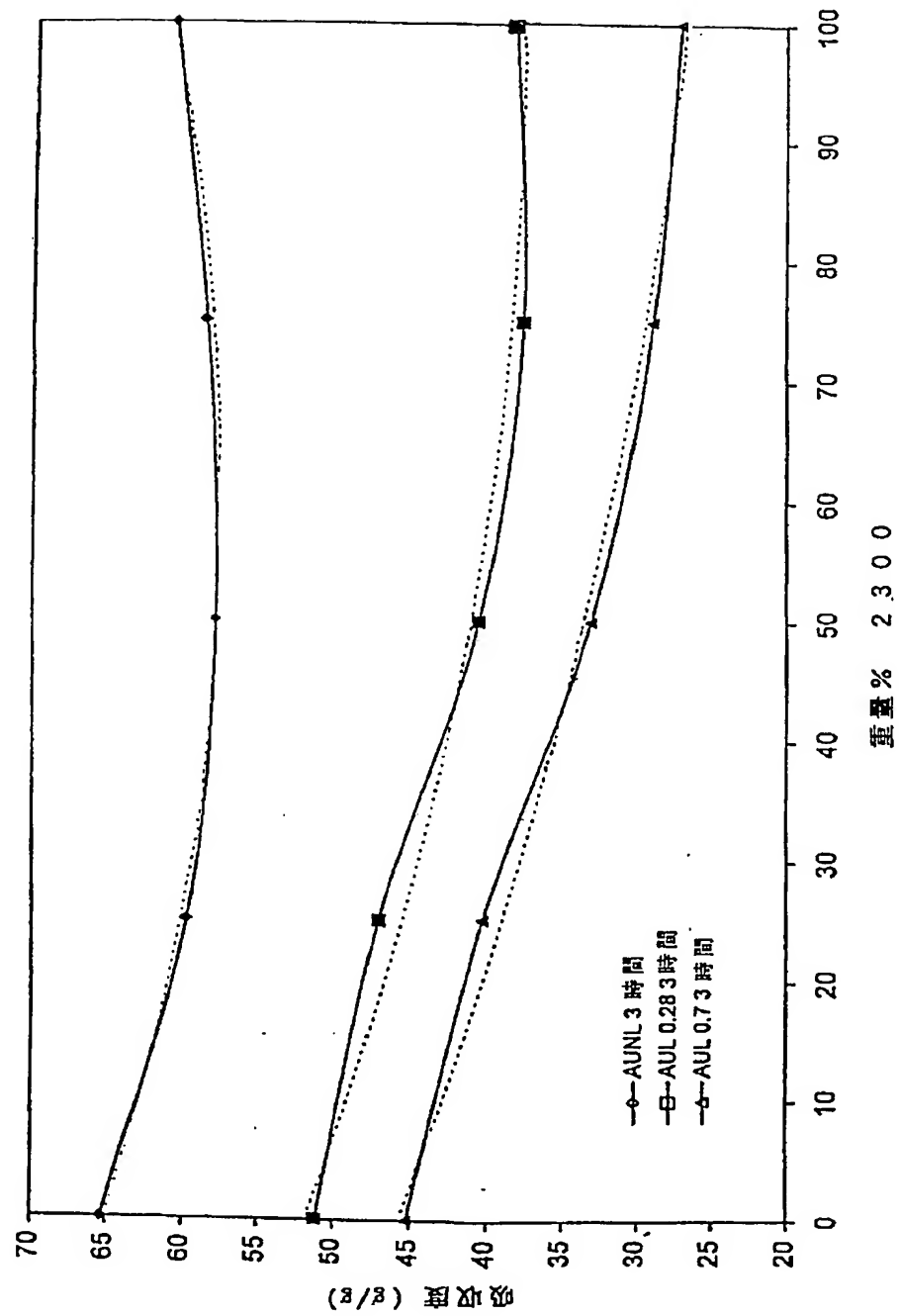




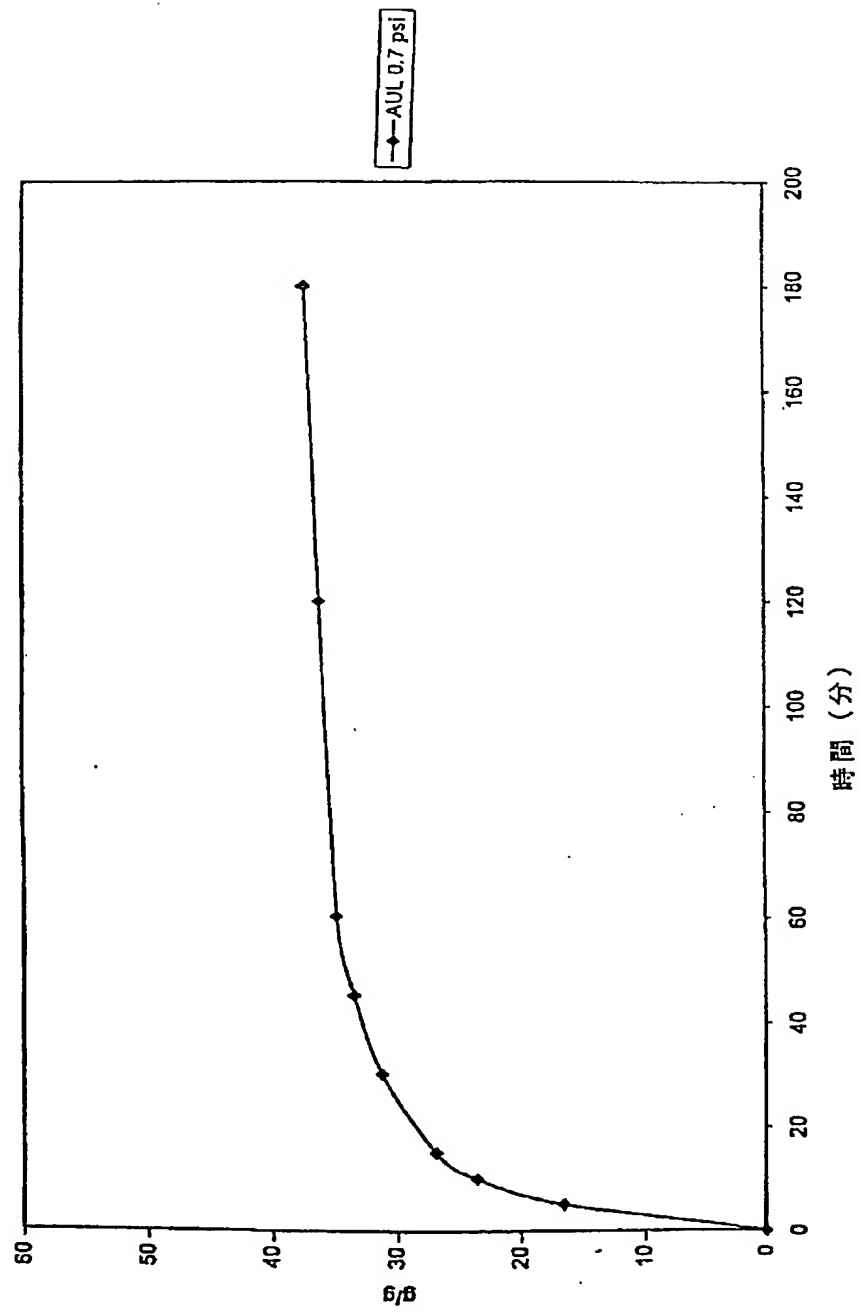
【図 12】



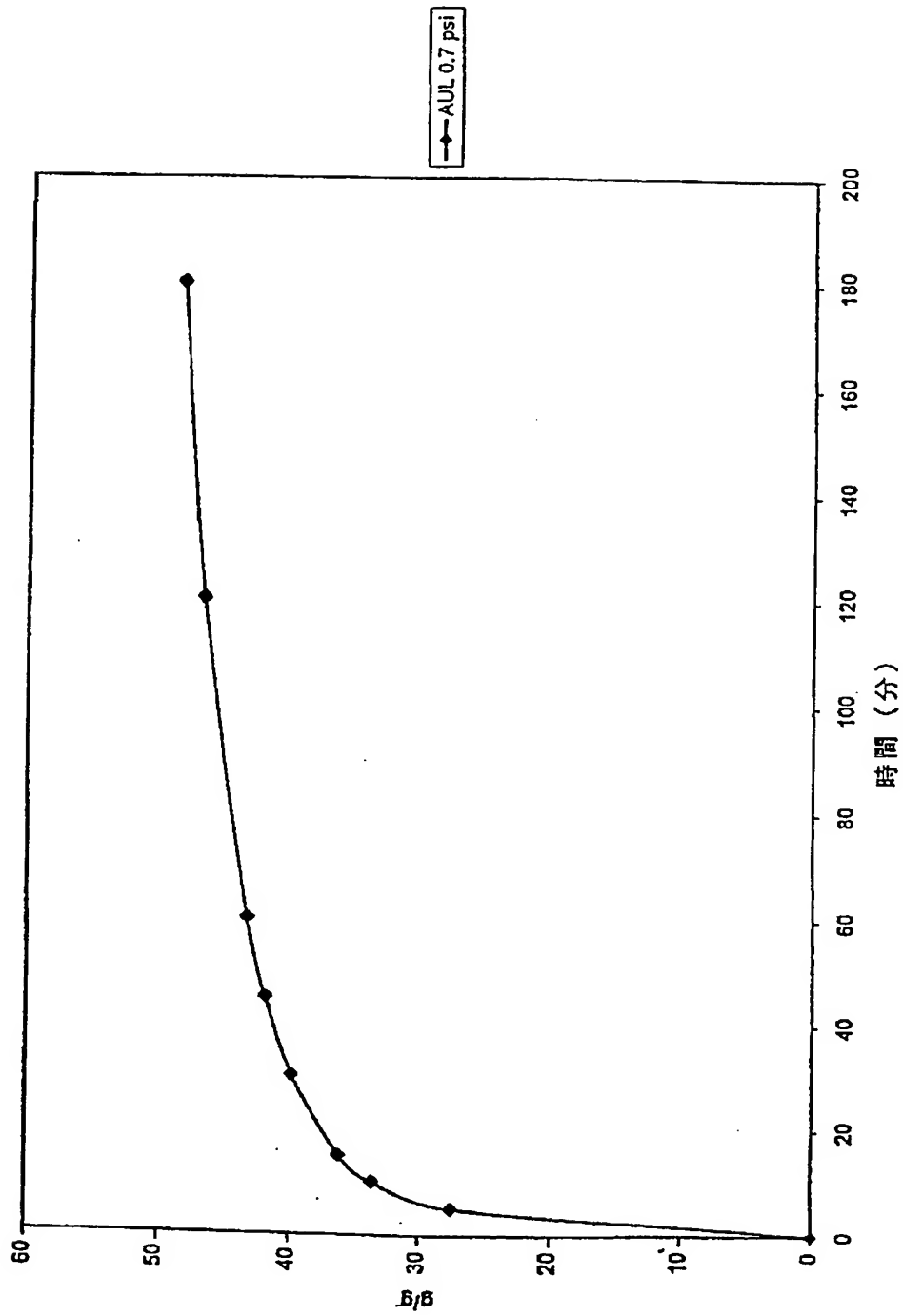
【図13】



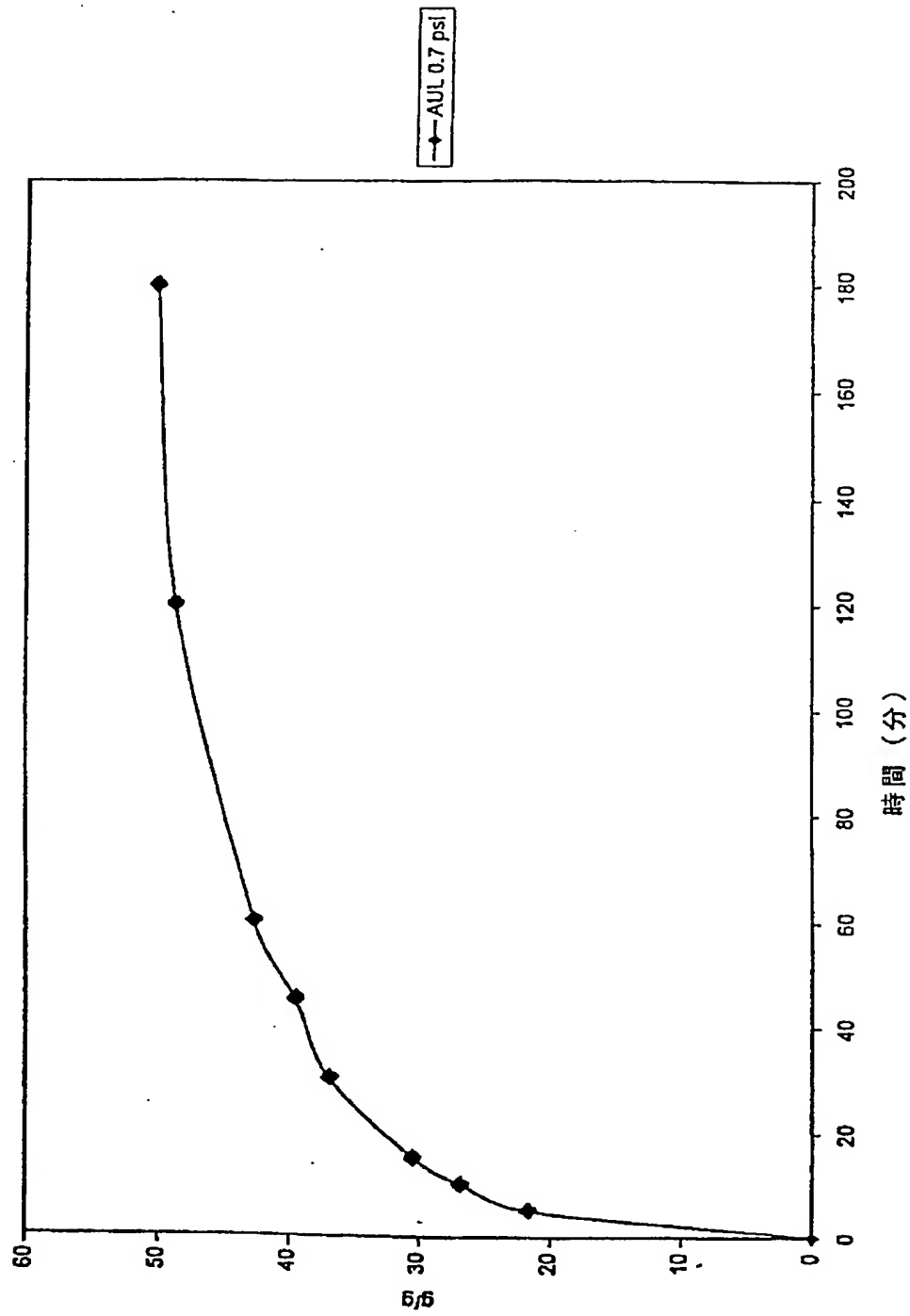
【図14】



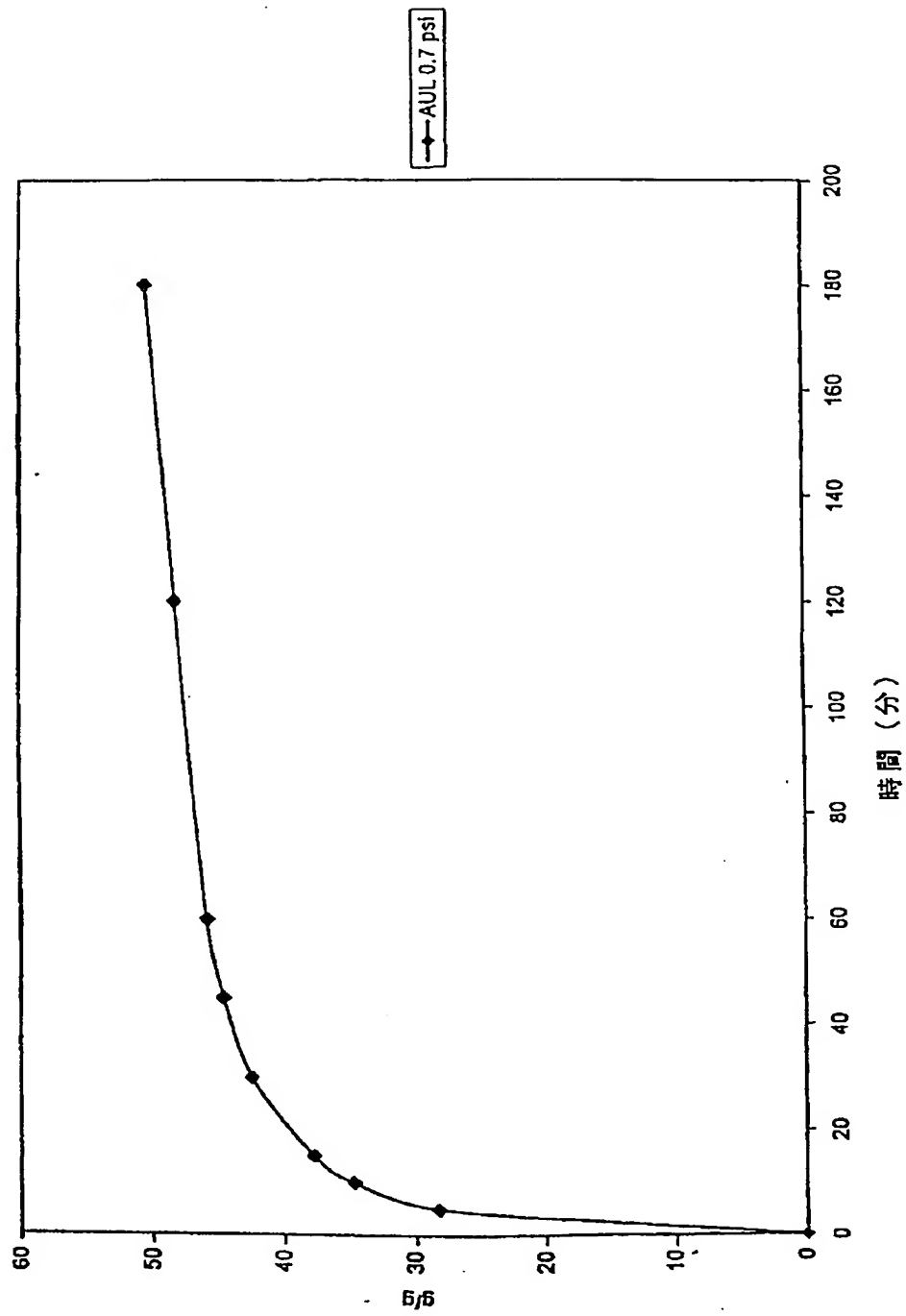
【図15】



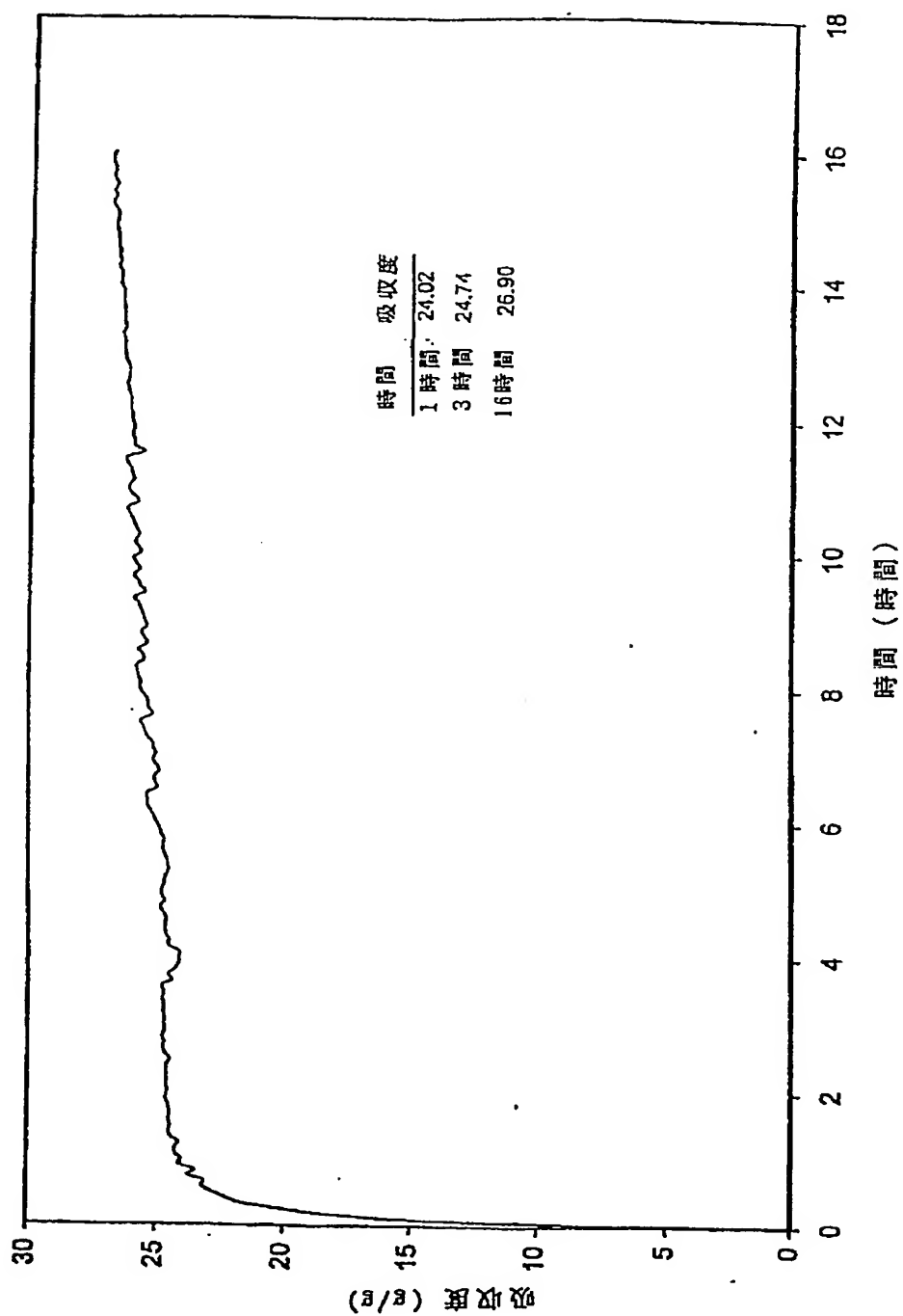
【図16】



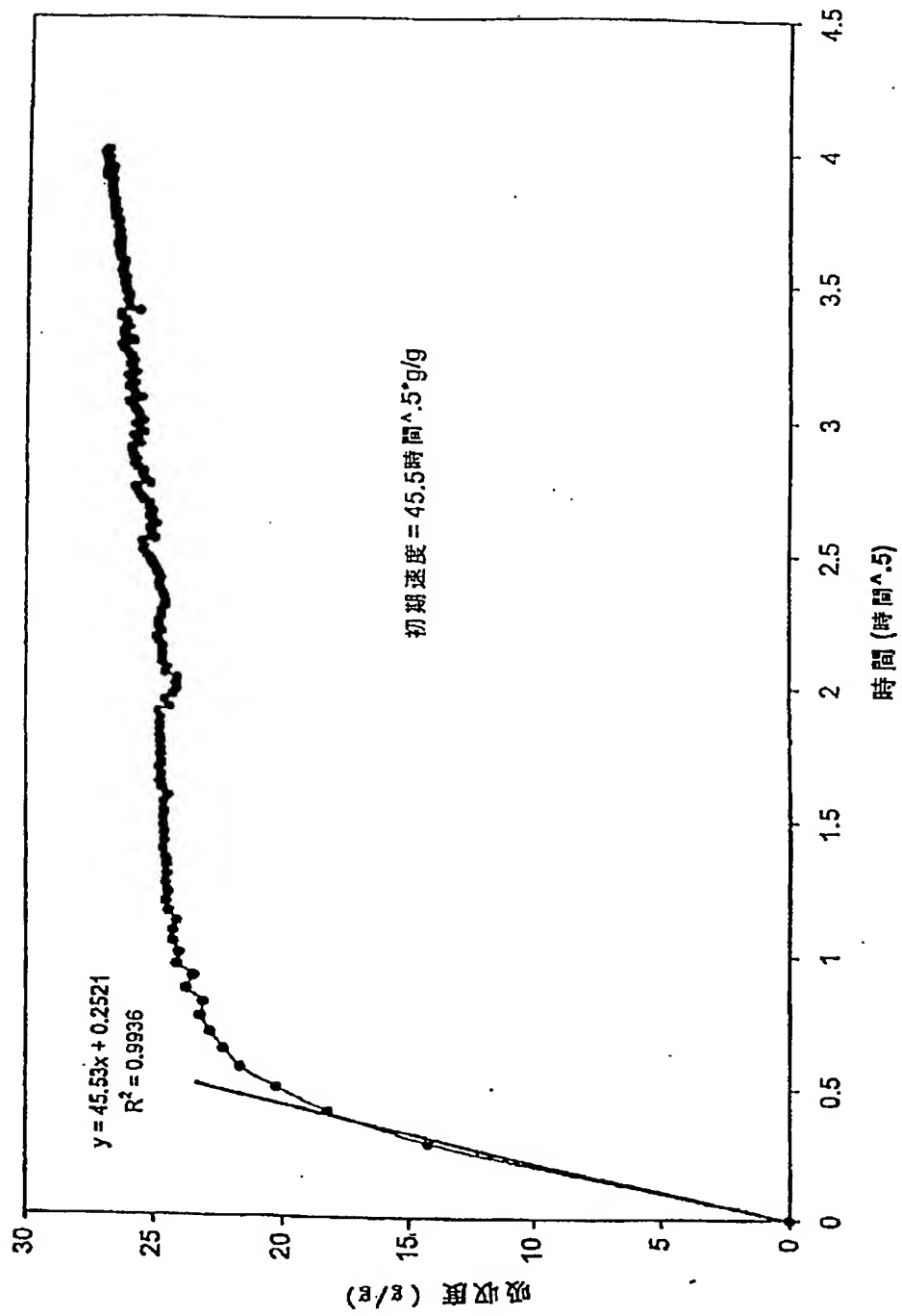
【図17】



【図18】

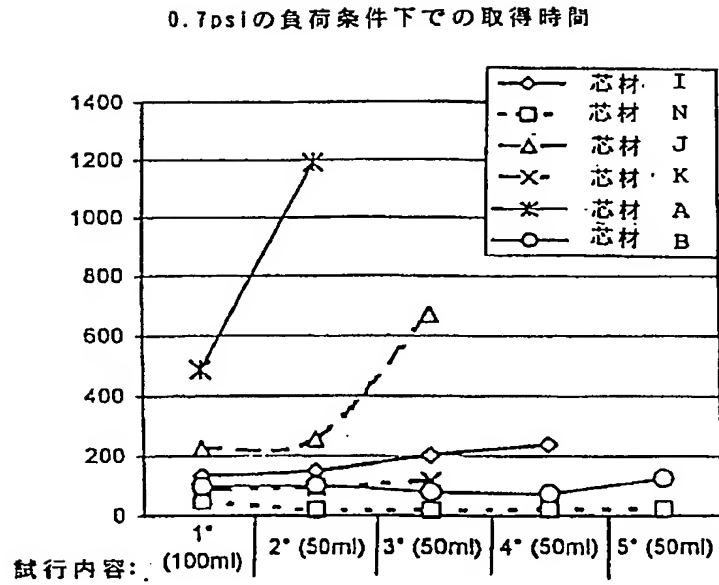


【図19】

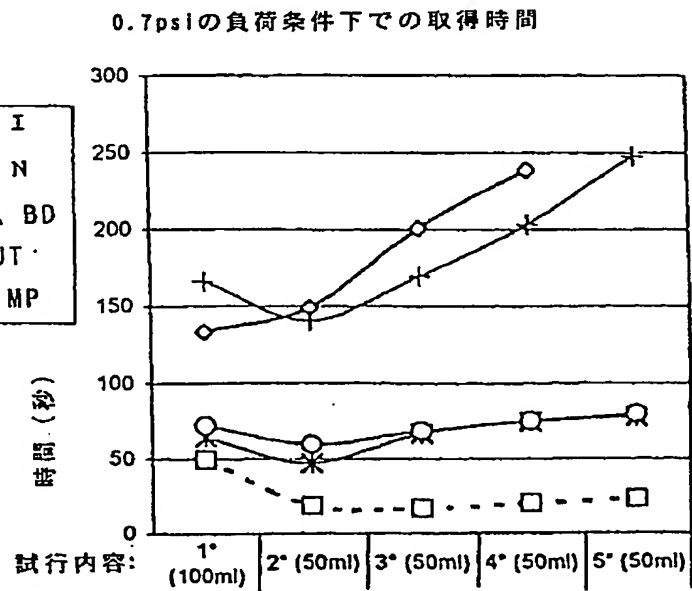




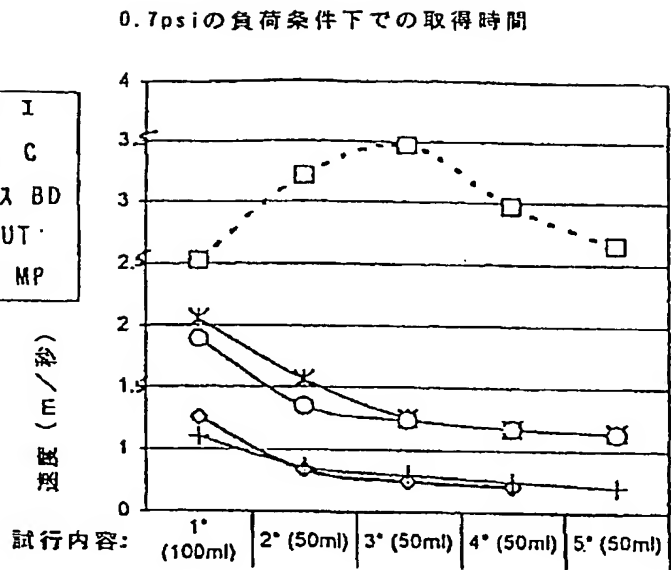
【図20】



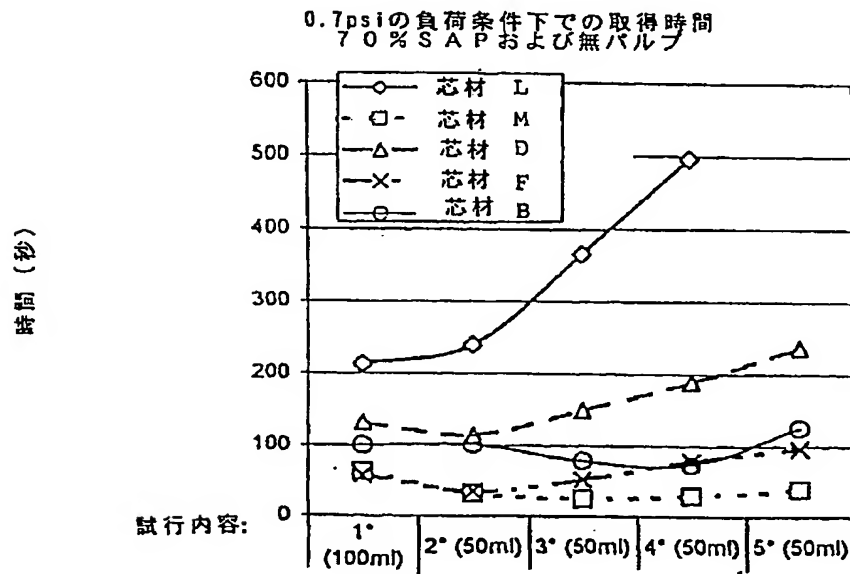
【図21】



【図22】

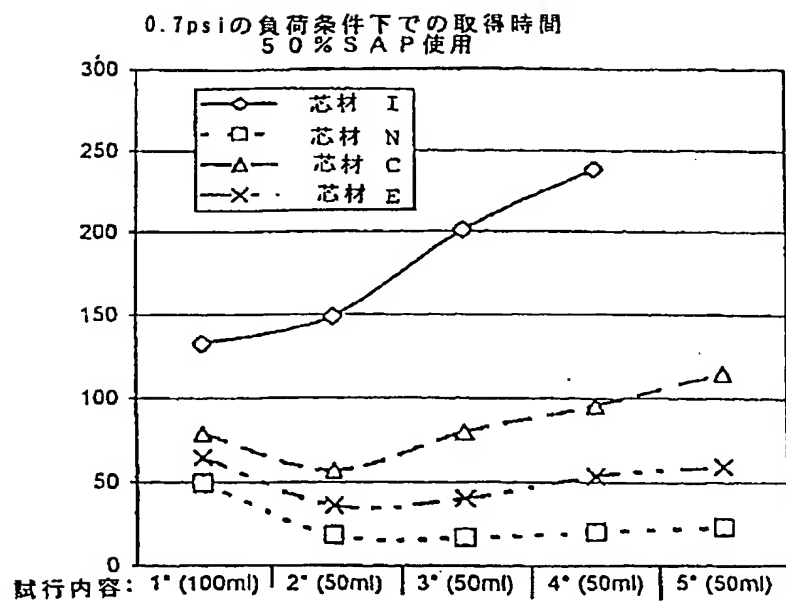


【図23】



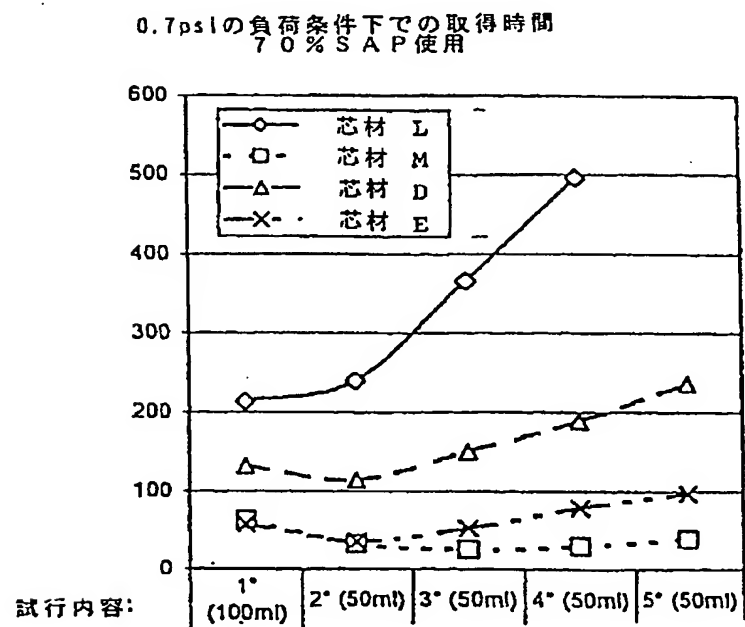
【図24】

時間(秒)

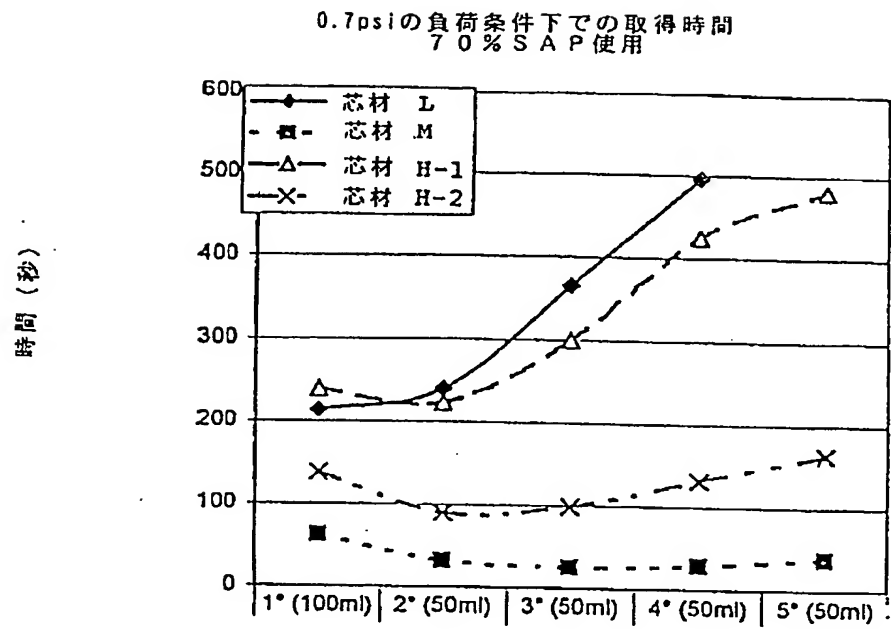


【図25】

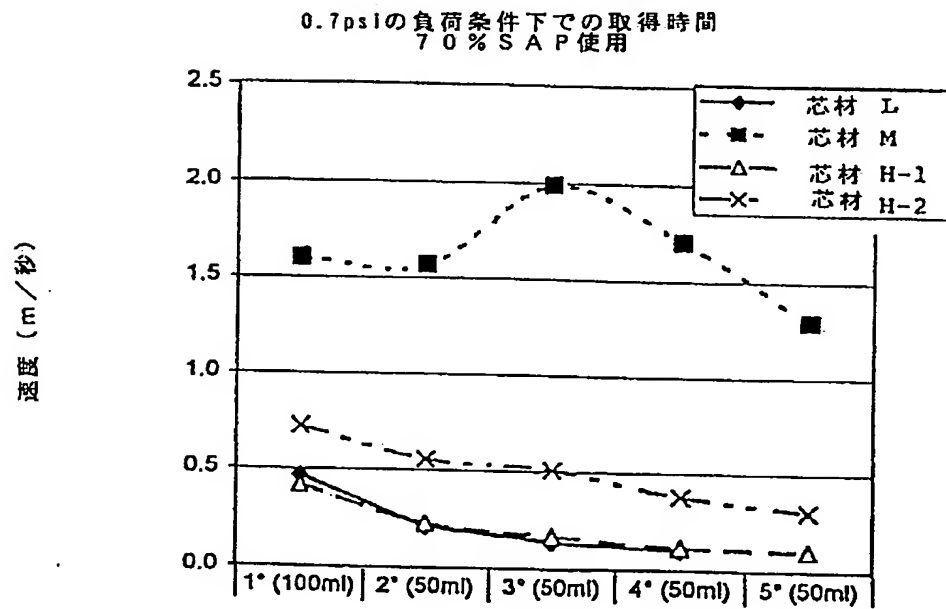
時間(秒)



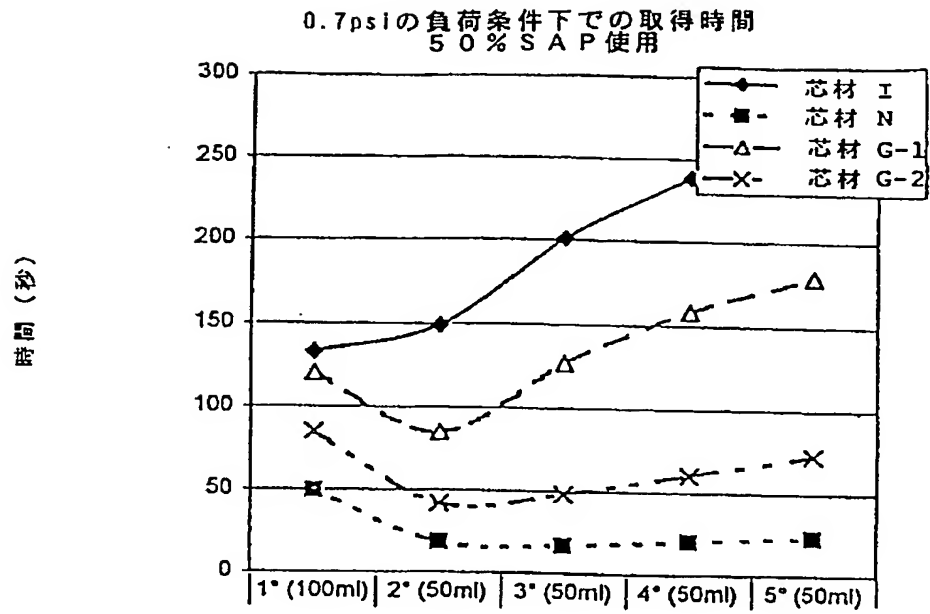
【図26】



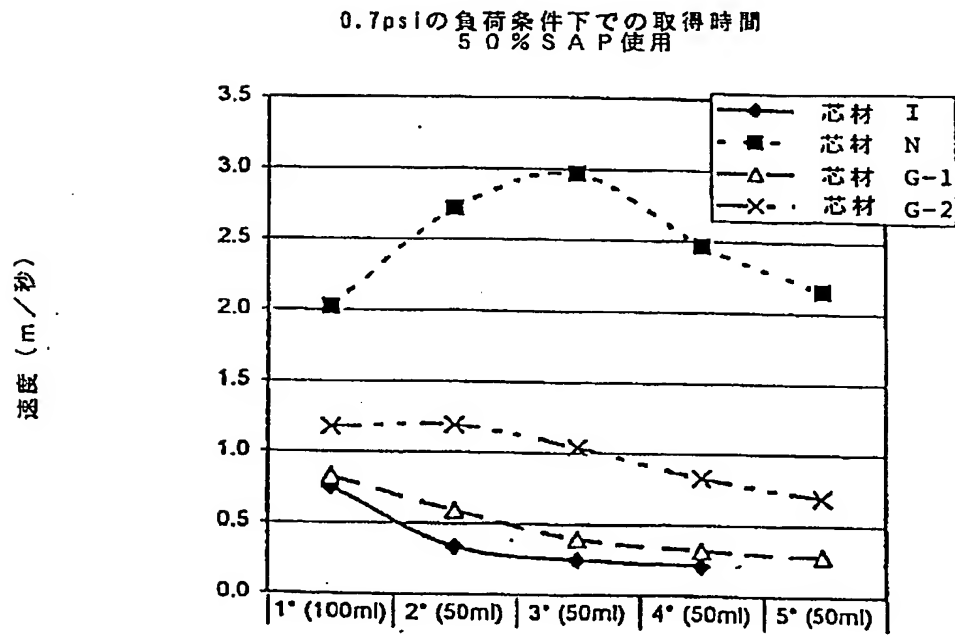
【図27】



【図28】



【図29】



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 98/24006

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC6: A61L 15/60, C08J 3/075, A61F 13/15

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC6: A61L, C08J, A61F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 9615163 A1 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY), 23 May 1996 (23.05.96) --	1-97
A	WO 9615180 A1 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY), 23 May 1996 (23.05.96) --	1-97
A	WO 9617681 A1 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY), 13 June 1996 (13.06.96) --	1-97
A	WO 9522358 A1 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY), 24 August 1995 (24.08.95) --	1-97

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☒ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another document or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family


Date of the actual completion of the international search

9 March 1999

Date of mailing of the international search report

16 APR 1999

Name and mailing address of the ISA,


 European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2  
 NL-2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

JACK HEDLUND

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 98/24006

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 9526209 A1 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY), 5 October 1995 (05.10.95) --	1-97
P,X	WO 9824832 A1 (KIMBERLY-CLARK WORLDWIDE, INC.), 11 June 1998 (11.06.98) --	1-97
P,X	WO 9837149 A1 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY), 27 August 1998 (27.08.98) -- -----	1-97

S' 715992

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
 Information on patent family members

02/02/99

International application No.

PCT/US 98/24006

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9615163 A1	23/05/96	AU 4234996 A	06/06/96
		BR 9509650 A	16/09/97
		CN 1171797 A	28/01/98
		CZ 9701408 A	15/10/97
		EP 0791020 A	27/08/97
		HU 77843 A	28/08/98
		IT 1267495 B	05/02/97
		IT T0940890 A	10/05/96
		JP 10509752 T	22/09/98
WO 9615180 A1	23/05/96	AU 4235096 A	06/06/96
		BR 9509651 A	16/09/97
		CA 2204888 A	23/05/96
		CN 1171802 A	28/01/98
		CZ 9701406 A	15/10/97
		EP 0791031 A	27/08/97
		HU 77798 A	28/08/98
		IT 1267494 B	05/02/97
		IT T0940889 A	10/05/96
		JP 10509611 T	22/09/98
WO 9617681 A1	13/06/96	US 5804605 A	08/09/98
		AU 4241796 A	26/06/96
		BR 9509864 A	25/11/97
		CA 2207081 A	13/06/96
		CN 1173146 A	11/02/98
		CZ 9701699 A	15/10/97
		EP 0796144 A	24/09/97
		FI 972385 A	05/06/97
		HU 77680 A	28/07/98
		IT 1267184 B	28/01/97
		IT T0940991 A	06/06/96
		JP 10509915 T	29/09/98
		NO 972549 A	06/08/97
WO 9522358 A1	24/08/95	AU 1739095 A	04/09/95
		EP 0744967 A	04/12/96
		AU 1608195 A	04/09/95
		AU 1691795 A	04/09/95
		BR 9506831 A	14/10/97
		CA 2181692 A	24/08/95
		CA 2181695 A	24/08/95
		CA 2181698 A	24/08/95
		CN 1141005 A	22/01/97
		EP 0744964 A	04/12/96
		EP 0744965 A	04/12/96
		JP 9509343 T	22/09/97
		JP 9509591 T	30/09/97
		US 5851672 A	22/12/98
		WO 9522355 A	24/08/95
		WO 9522356 A	24/08/95
		US 5843575 A	01/12/98
		US 5858535 A	12/01/99



S' 215992

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
 Information on patent family members

02/02/99

International application No.

PCT/US 98/24006

Patent document cited in search report			Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO	9526209	A1	05/10/95	AU	1934095 A	17/10/95
				CA	2183965 A	05/10/95
				EP	0752892 A	15/01/97
				JP	9510889 T	04/11/97
				US	5562646 A	08/10/96
				US	5599335 A	04/02/97
				US	5669894 A	23/09/97
				ZA	9502518 A	08/02/96
<hr/>						
WO	9824832	A1	11/06/98	AU	5454298 A	29/06/98
<hr/>						
WO	9837149	A1	27/08/98	AU	6322698 A	09/09/98
<hr/>						

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード <sup>*</sup> (参考)
B 0 1 J 20/26		A 6 1 L 15/01	4 J 0 0 2
C 0 8 L 101/00			

(31)優先権主張番号 09/179, 553  
 (32)優先日 平成10年10月28日(1998. 10. 28)  
 (33)優先権主張国 米国 (US)  
 (81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZW  
 (72)発明者 ミッチェル, マイケル エー.  
 アメリカ合衆国 60047 イリノイ レイク  
 チューリヒ フェザント リッジ  
 440  
 (72)発明者 アンダーソン, マーク  
 アメリカ合衆国 60187 イリノイ ホイ  
 ートン ノース カールトン 500  
 (72)発明者 トムリン, アンソニー エス.  
 アメリカ合衆国 60042 イリノイ アイ  
 ランド レイク ロングクレ レーン  
 607

F ターム(参考) 3B029 BA05 BA18  
4C003 AA24  
4C081 AA02 AA12 AB11 BB01 CA031  
CA061 CA101 DB02  
4F070 AA18 AA26 AA36 AA38 AA57  
AA75 AB13 DA55 DC15  
4G066 AB05D AB07D AB09D AB15D  
AB21D AB23D AC12B AC14B  
AC17B AC25D AC27D AC35B  
AD01B BA03 BA09 BA14  
BA16 BA20 BA28 BA36 BA38  
CA43 DA12 DA13 EA05 FA21  
FA27 FA37  
4J002 AB04W BB09W BC10X BC12W  
BE02W BE02X BG01W BG10W  
BG13W BG13X BH02W BJ00X  
BQ00W BQ00X CF19W CM01X  
FA08X GD03